

MARGARETA AVRAM

GH. D. MATEESCU

SPECTROSCOPIA
în
INFRAROSU
APLICAȚII în
CHIMIA
ORGANICĂ



EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1966

CUVÎNT ÎNAINTE

Chimia din zilele noastre se deosebește de aceea din secolul trecut prin faptul că observațiile fundamentale pe care se sprijină atât teoriile structurii și ale reactivității substanțelor, cât și controlul de calitate în industria chimică, într-un cuvânt metodele din care ne tragem toată cunoașterea în această știință, ne parvin pe zi ce trece mai mult, pe calea investigației fizice. Este meritul netăgăduit al fizicienilor de a fi imaginat metode apte pentru a servi la rezolvarea problemelor chimiei. Este meritul unei industrii specializate de a fi construit și pus la dispoziția largă a chimiștilor, aparate complicate, dar standardizate, robuste și de manipulare ușoară, cu ajutorul cărora pot fi efectuate măsurători fizice delicate, măsurători care cu câteva decenii în urmă cereau specializare avansată și aparatură scumpă.

Este datoria chimiștilor de a aplica în orice împrejurare metode fizice, pe lângă metodele clasice ale științei lor, pentru a rezolva problemele chimiei, atât în cercetarea fundamentală, cât și în cea tehnologică sau uzinală. Ar fi o mare greoeală dacă, nefolosind metodele și aparatele pe care fizica și industria le oferă astăzi în condiții atât de avantajoase, chimiștii s-ar mărgini la vechile lor metode greoaie și imprecise; ar fi o iluzie că se poate lăsa în grija exclusivă a unor specialiști, chiar de calificare înaltă, aplicarea sau folosirea metodelor fizice la probleme chimice, creînd astfel monopoluri științifice inadmisibile. Fiecare cercetător sau grupă de cercetare trebuie să aplice metodele cele mai adecvate pentru a rezolva în timpul cel mai scurt și cu eficiență maximă problemele ce cad în sarcina sa. Pentru atingerea acestei ținte, fiecare cercetător trebuie să facă efortul de a ieși din specialitatea sa strictă și trebuie să-și însușească metodele științifice cele mai apte de a conduce problemele sale spre soluționări satisfăcătoare, indiferent dacă aceste metode sînt fizice, chimice, mecanice sau biologice. Cartea de față vine în ajutorul chimiștilor, pe linia ideilor de mai sus.

Cartea de față nu este o carte de chimie fizică ci, într-un anumit sens, ea ar putea mai de grabă fi numită o carte de chimie organică, fiindcă se adresează în primul rînd unor chimiști organicieni. Analiza substanțelor organice prin spectroscopie în infraroșu este una din cele mai eficiente metode de investigație

pe care fizica le-a dăruit, în ultimele decenii, chimiei. Ea este la fel de necesară, ba chiar indispensabilă, atât în institutele de cercetare fundamentală și tehnologică, cât și în laboratoarele centrale ale combinatelor chimice organice, în special ale celor petrochimice. În țară funcționează un număr relativ mare de spectrometre de infraroșu și acest număr crește pe an ce trece. Spectrometrul de infraroșu al unui mic colectiv de cercetare în chimia organică din țara noastră funcționează, de mai mulți ani, în două schimburi și efectuează mii de măsurători pe an.

Cartea de față este rezultatul colaborării unuia dintre spectroscopiștii în infraroșu cu cea mai veche experiență și a unuia dintre organicienii noștri al cărui renume, după cum este bine cunoscut, a trecut de mult granițele țării. Să mulțumim autorilor că, abandonând temporar munca de cercetare mult mai atractivă, au sacrificat o parte din timpul și energia lor, pentru a pune la dispoziția colegilor lor și nouă tuturor chimiștilor organicieni, un material bogat, sistematizat după principiile chimiei organice moderne, prezentându-ne firește rezultatele cele mai importante din literatura mondială, dar trecute prin filtrul unei îndelungate experiențe personale.

Acad. C. D. NENIȚESCU

PREFAȚĂ

Utilitatea spectroscopiei în infraroșu este demonstrată de marea răspîndire a acestei metode în cele mai variate domenii ale științelor aplicate: chimie, fizică, biologie, farmacie, medicină, geologie, cosmonautică, astronomie etc. Dintre toate acestea, chimia organică este, fără îndoială, domeniul în care spectroscopia în infraroșu își găsește cea mai variată și intensă utilizare, atât în cercetarea fundamentală cît și în industrie. Acest fapt este atestat de materialul extrem de bogat apărut în tratatele și revistele de specialitate.

În ultimii ani, numeroase unități din țara noastră au fost dotate cu aparate moderne, pentru înregistrarea automată a spectrelor în infraroșu ale compușilor chimici. Constituind, pe de o parte, o metodă eficientă pentru identificarea, controlul purității și analiza cantitativă a substanțelor, iar pe de altă parte, un mijloc important de cercetare a structurii moleculare, spectroscopia în infraroșu interesează un număr din ce în ce mai mare de specialiști care lucrează în laboratoarele uzinelor chimice și în institutele de cercetare. Programa analitică a unor facultăți prevede de asemenea predarea noțiunilor teoretice și practice de spectroscopie în infraroșu.

Principalul scop al lucrării este de a pune la dispoziția cititorilor, într-o formă accesibilă, noțiunile fundamentale necesare folosirii metodei în rezolvarea problemelor curente de chimie organică. Deoarece nu există în limba română lucrări de ansamblu care să trateze separat și într-o formă completă, teoria și practica spectroscopiei în infraroșu, cum și spre a ne încadra în spațiul grafic acordat, am împărțit materialul în trei părți inegale.

Partea întâi și partea a doua, tratate într-un volum restrîns, au un caracter introductiv; scopul acestor două părți este de a pune la dispoziția cititorului toate noțiunile de bază necesare însușirii materialului din partea a treia care constituie secțiunea principală a lucrării.

Partea întâi cuprinde noțiunile teoretice referitoare la originea spectrelor în infraroșu. În alcătuirea acestei părți am folosit sistematizarea și notațiile adoptate de Prof. Gerhard Herzberg în lucrarea sa clasică intitulată „Molecular spectra and molecular structure“, vol. I și II (D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton,

New Jersey). Am căutat să limităm expunerea la o prezentare calitativă, intrînd în detalii numai în măsura absolut necesară înțelegerii clare a noțiunilor. Cu alte cuvinte, am căutat să menținem un echilibru între o prezentare teoretică complexă, mai dificilă, și o prezentare corect simplificată, accesibilă unui număr mare de cititori. Totuși, am preferat ca noțiunile elementare să le expunem la un nivel înalt. Din aceste motive, expunerea depășește în multe cazuri nivelul unor lucrări similare de spectroscopie aplicată.

Nu am tratat în această parte decît capitolele esențiale pentru atingerea scopului propus. Capitolele importante, dar nu absolut necesare, cum sînt teoria intensității benzilor și aplicațiile teoriei grupurilor au fost tratate calitativ, într-un spațiu restrîns.

Am încercat să dăm o imagine clară a noțiunii de frecvență de grup făcînd legătura între aspectele calitative și baza teoretică a acestei noțiuni.

În felul acesta cititorul găsește, în limba română, o expunere a teoriei spectrelor infraroșii, absolut necesară înțelegerii lucrărilor originale care apar în publicațiile periodice sau în diferite lucrări de ansamblu.

În partea a doua am prezentat principiile și modul de funcționare a aparatelor moderne de spectrofotometrie în infraroșu, definiții și măsuri fotometrice, reprezentarea grafică a spectrelor, forma și intensitatea benzilor de absorbție, prepararea probelor, dispozitive speciale pentru microanaliză, înregistrări cu radiații polarizate etc. Fără a intra în amănunte de ordin tehnic, am tratat în această parte toate noțiunile necesare cititorului pentru a putea să pregătească singur proba de analizat și chiar să-și înregistreze singur spectrul, după un exercițiu nu prea îndelungat. Definirea principalelor caracteristici ale aparatelor moderne și descrierea unor aparate comerciale vor contribui de asemenea la o justă alegere a instrumentului, după specificul activității laboratorului respectiv.

Partea a treia constituie secțiunea principală a lucrării.

În introducerea acestei părți am enumerat aplicațiile spectrofotometriei în infraroșu: identificarea, controlul purității și analiza cantitativă a substanțelor organice, citînd bibliografia corespunzătoare. Apoi am făcut o amplă descriere a spectrelor infraroșii ale compușilor organici, bazată pe cele mai noi date din literatură și din propria noastră activitate în acest domeniu.

Modul de tratare al acestei părți se caracterizează printr-o sistematizare originală a materialului, pe funcțiuni chimice, și prin sublinierea legăturii strînse dintre structura chimică și spectrul infraroșu al substanțelor descrise. Clasificarea spectrelor a fost făcută într-o ordine corespunzătoare clasificării chimice a substanțelor stabilită de Acad. Prof. C. D. Nenișescu în cunoscutul său tratat de Chimie Organică.

Capitolul cel mai dezvoltat este acela al hidrocarburilor, substanțe de bază ale chimiei organice. În capitolele destinate combinațiilor cu funcțiuni monova-

lente (compuși halogenați, combinații hidroxicice, eteri, combinații organice ale sulfurii, combinații organice ale azotului etc.) sau bi-, tri- și polivalente (aldehide, cetone, combinații carboxilice, derivați funcționali ai acizilor carboxilici, derivați ai acidului carbonic etc.) am subliniat, îndeosebi, semnificația poziției și deplasării benzilor de absorbție, caracteristice funcțiunilor sau legăturilor chimice respective, în raport direct cu structura electronică a acestor legături. În acest sens am scos în evidență corelarea efectelor inductive și de conjugare cu poziția și intensitatea benzilor și am tratat pe larg problema legăturilor de hidrogen. În lucrare se scoate în evidență de asemenea eficacitatea metodei în studiul unor izomeri de conformație (de rotație) și rezolvarea numeroaselor probleme de configurație sterică. În încheiere am prezentat spectrele în infraroșu a două clase de compuși naturali (hidrați de carbon și proteine) și ale combinațiilor heterociclice cu caracter aromatic. În cadrul spațiului grafic acordat am fost nevoiți să omitem unele capitole cum sînt combinațiile organice ale fosforului, arsenului, siliciului, borului, combinațiile organo-metalice etc.

În tot cursul expunerii am căutat să precizăm limitele metodei arătînd că pentru obținerea unor rezultate cît mai bune datele din infraroșu trebuie corelate cu cît mai multe date obținute prin alte metode, ca de exemplu spectroscopia Raman, rezonanța magnetică nucleară, spectrometria de masă etc.

Anexa întâi a lucrării cuprinde un tablou sinoptic al absorbțiilor caracteristice pe clase de compuși.

În anexa a doua sînt menționate principalele colecții și cataloage de spectre cu caracter de publicații periodice.

Deoarece în această lucrare s-au făcut de multe ori referiri la spectrele Raman ale substanțelor organice am prezentat în anexa a treia o scurtă descriere calitativă a acestor spectre.

Mulțumim pe această cale Acad. Prof. C. D. Nenițescu pentru îndemnul, înțelegerea și sprijinul pe care ni le-a acordat.

Mulțumim Prof. G. Herzberg (Ottawa) pentru încurajarea pe care ne-a dat-o și pentru îngăduința de a reproduce unele figuri și exemple din cunoscuta sa monografie asupra spectrelor în infraroșu și Raman.

Mulțumim Prof. R. Mecke (Freiburg în Breisgan), Prof. H. W. Thompson (Oxford), Prof. Jean Lecomte (Paris), Prof. Marie Louise Josien (Paris), Prof. Jean Lascombe (Bordeaux), Prof. D. Hadzi (Ljubljana) și Prof. R. Norman Jones (Ottawa) pentru bunăvoința de a ne fi pus la dispoziție unele rezultate ale cercetărilor proprii în domeniul spectroscopiei în infraroșu.

Mulțumim colegului nostru I. G. Dinulescu pentru prețiosul ajutor pe care ni l-a dat la executarea desenelor și la efectuarea corecturilor.

TABLA DE MATERII

Cuvînt înainte	5
Prefață	7
Introducere	19

PARTEA ÎNTÎI

INTRODUCERE IN TEORIA SPECTRELOR INFRAROȘII

C a p. 1. Elemente de teorie cuantică	25
1. Spectre atomice. Teoria lui Bohr	25
Stări staționare. Condiții cuantice (25). Regula frecvenței (26). Principiul corespondenței (27).	
2. Mecanica ondulatorie	27
Ecuația lui Schrödinger (27). Interacțiunea radiațiilor cu substanța (28).	
3. Spectre moleculare	29
C a p. 2. Spectrele infraroșii ale moleculelor biatomice	31
1. Rotația moleculelor biatomice	31
Rotatorul rigid (31). Nivele de energie și spectrul rotatorului rigid simplu (33). Rotatorul nerigid (34). Nivele de energie și spectrul rotatorului nerigid (34).	
2. Vibrația moleculelor biatomice	37
Oscilatorul armonic (37). Nivele de energie și spectrul oscilatorului armonic (38). Oscilatorul anarmonic (39). Nivelele de energie și spectrul oscilatorului anarmonic (41).	
3. Mișcarea de rotație-vibrație a moleculelor biatomice	43
Rotorul-vibrator (43). Nivelele de energie și spectrul rotatorului-vibrator (43). Giroscopul simetric (47).	
4. Distribuția intensităților în benzile de rotație-vibrație	50
5. Efectul izotopic	51
C a p. 3. Spectrele infraroșii ale moleculelor poliatomice	53
1. Simetria moleculară	56
Elemente și operații de simetrie (56). Grupe punctuale (60).	
2. Rotația moleculelor poliatomice. Spectre de rotație	64
3. Vibrația moleculelor poliatomice	66
Modelul mecanic al moleculei (66). Moduri normale de vibrație. Vibrații degenerate (66). Cuplaj vibrațional. Condiția de rezonanță (67). Vibrațiile nucleelor într-un model molecular (67). Grade de libertate (69). Calculul frecvențelor de vibrație (70). Simetria vibrațiilor normale (73). Speciile de simetrie ale modurilor normale de vibrație (75). Calculul numărului de vibrații normale de o specie dată (78). Simetria momentelor electrice și a stărilor de	

	<u>Pag.</u>
vibrație (90). Nivelele de energie și spectrele de vibrație ale moleculelor poliatomică (91). Anarmonicitatea și interacțiunile vibrațiilor. Armonice, benzi de combinație (95). Rezonanță Fermi (95). Frecvențe caracteristice de grup (96).	
4. Spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor poliatomică	101
5. Vibrații moleculare în lichide și solide	103
Bibliografie	104

PARTEA A DOUA

APARATE ȘI METODE FOLOSITE ÎN SPECTROFOTOMETRIA ÎN INFRAROȘU

C a p. 1. Construcția și caracteristicile aparatelor	107
1. Aparare cu un singur fascicul	108
2. Aparare cu două fascicule	108
Spectrofotometrul automat cu nul optic (109). Spectrofotometrul automat cu nul electronic (110).	
3. Elementele componente ale unui spectrofotometru în infraroșu	111
Surse de radiații (111). Lampa Nernst (112). Sursa Globar (114). Materiale ceramice (114). Alte surse de infraroșu (115). Monocromatorul (115). Fantele (115). Colimatorul (116). Prisma (116). Rețele de difracție (120). Scheme de monocromator (125). Caracteristicile optice ale monocromatorului (126). Detectoare (129). Termoelementul (129). Bolometrul (129). Receptorul pneumatic (130). Amplificatorul și înregistratorul (130). Schema optico-mecanică a unui spectrofotometru cu prismă (131). Schema unui spectrofotometru cu rețea (136).	
4. Definiții și măsuri fotometrice. Legile absorbției	137
Legea Lambert-Bouguer (138). Legea lui Beer (139).	
5. Reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii	140
6. Forma și intensitatea benzilor de absorbție	143
7. Caracteristicile spectrofotometrelor în infraroșu	146
Domeniul de înregistrare (146). Rezoluția (146). Fidelitatea (acuratețea) și reproductibilitatea abscisei (147). Fidelitatea și reproductibilitatea ordonatei (149). Radiații difuze (parazite) (150). Viteza de înregistrare (150).	
8. Alegerea parametrilor optimi de înregistrare	150
9. Aparare comerciale	152
C a p. 2. Prepararea probelor	153
1. Gaze și vapori	153
2. Lichide pure și soluții	154
3. Substanțe solide	160
Suspensia de nujol (160). Pastilarea în bromură de potasiu (160).	
4. Dizolvanți pentru spectroscopia în infraroșu	164
5. Efectul dizolvantului asupra benzilor de absorbție	168
C a p. 3. Dispozitive speciale	172
1. Dispozitiv pentru microanaliză	172
2. Dispozitiv pentru reflectometrie	174
3. Dispozitiv pentru atenuarea fasciculului de referință (diafragmă de compensație)	174
4. Radiații polarizate. Dicroism	176
Polarizarea radiațiilor infraroșii (176). Dispozitive de polarizare (177). Prepararea probelor (180). Efectuarea măsurărilor (180). Dicroismul spectrelor obținute cu radiații polarizate (181).	
Bibliografie	182

PARTEA A TREIA

SPECTRELE INFRAROȘII ALE PRINCIPALELOR CLASE DE COMPUȘI ORGANICI

C a p.	1. Hidrocarburi	187
A.	Hidrocarburi saturate	187
1.	Generalități	188
Vibrațiile legăturilor C-H (189). Vibrațiile grupei CH terțiar (189). Vibrațiile grupei CH ₂ (190). Vibrațiile grupei CH ₃ (190). Vibrațiile legăturilor C—C (191).		
2.	Hidrocarburi saturate aciclice	191
a.	Alcani normali	191
Metanul și etanul (191). Izomeri de conformație (193). Benzile de absorbție în alcani superiori (196). Vibrația de valență C—H (196). Grupa CH ₃ (196). Grupa CH ₂ (197). Intensitatea benzilor νCH (197). Vibrații de deformație (199). Grupa CH ₃ (199). Grupa CH ₂ (201).		
b.	Izoalcani sau izoparafine	206
Izoalcani cu grupa <i>tert</i> -butil (206). Izoalcani cu grupa izopropil (207). Izoalcani cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei (208). Izoalcani cu atomi de carbon terțieri în interiorul catenei (209).		
3.	Hidrocarburi saturate ciclice	210
a.	Cicloalcani cu inele netensionate	210
Vibrații de valență C—H (210). Vibrații de deformație C—H (211). Vibrații de inel (213). Conformația cicloalcanilor (213). Ciclopentanul (214). Ciclohexanul (215). Ciclooctanul (217). Ciclononanul (218). Ciclododecanul (218). Cicluri mari (219).		
b.	Cicloalcani cu inele tensionate	219
Ciclopropanul (220). Compuși cu inel ciclopropanic (221). Regiunea 2900—3100 cm ⁻¹ (221). Regiunea 800—1100 cm ⁻¹ (221). Ciclobutanul (222). Compuși cu inel ciclobutanic (225). Vibrații de valență C—H (225). Vibrații de deformație CH (225). Vibrații de inel (226).		
c.	Compuși biciclici și policiclici cu punte	227
Vibrațiile de valențe ale grupei CH ₂ (227). Vibrația de valență a legăturii CH terțiar (231). Vibrații de deformație (234).		
B.	Hidrocarburi nesaturate	234
1.	Alchene aciclice	234
a.	Etilena	234
b.	Etilene substituite	234
Vibrația de valență C=C (236). Vibrații de valență C—H (237). Vibrații de deformație C—H (240). Vibrații de deformație în plan (240). Etilene monosubstituite (240). Etilene disubstituite asimetric (240). Etilene disubstituite simetric (240). Etilene trisubstituite (241). Vibrații de deformație C—H în afara planului (241). Etilene monosubstituite (241). Etilene disubstituite asimetric (244). Etilene disubstituite simetric (244). Etilene trisubstituite (246). Alte vibrații ale alchenelor (247). Vibrațiile grupelor CH ₂ și CH ₃ (248).		
2.	Cicloalchene	248
a.	Alchene monociclice	248
Vibrații de valență C=C (248). Vibrații de valență =C—H (249). Vibrații de valență CH ₂ (250). Vibrații de deformație CH ₂ (250).		
b.	Alchene bi- și policiclice	250
3.	Hidrocarburi nesaturate cu mai multe duble legături	252
a.	Alchene cu duble legături conjugate	253
Vibrații de valență C=C (253). Vibrații de valență =C—H (254). Vibrații de deformație =C—H (255).		
b.	Diene și poliene ciclice	256
c.	Fulvene	258
Regiunea 1600 (258). Regiunea 1300 (259). Vibrația de deformație în afara planului (260).		
d.	Hidrocarburi cu duble legături cumulate (alene)	260

	Pag.
4. Hidrocarburi nesaturate cu triplă legătură (alchine sau acetilene)	261
a. Acetilena	261
b. Acetilene substituite	262
Vibrații de valență $C\equiv C$ (262). Vibrația de valență $\equiv C-H$ (265). Vibrații de deformație $\equiv C-H$ (266). Alte moduri de vibrație a acetilenelor (266).	
C. Hidrocarburi aromatice	266
1. Hidrocarburi aromatice mononucleare	266
Benzenul (266). Vibrații de valență $C-H$ (269). Vibrații de deformație în afara planului a legăturii $C-H$ ($\gamma C-H$) (269). Compuși monosubstituiți ai benzenului (271). Compuși disubstituiți ai benzenului (273). Compuși polisubstituiți ai benzenului (276). Vibrații de deformație în plan ale legăturii $C-H$ (βCH) (278). Vibrații de valență $C-C$ (278). Vibrații de inel (282). Absorbții caracteristice în regiunea $1660-2000\text{ cm}^{-1}$ (282). Vibrațiile legăturilor $C-H$ din catenele alchil-benzenilor (284).	
2. Hidrocarburi aromatice polinucleare	284
3. Compuși cu schelet trifenil-metanic	286
D. Cationi organici	287
1. Carbocationi	287
2. Ioni de oxocarboniu	289
Bibliografie	292
C a p. 2. Compuși halogenați	299
1. Halogeno-alcani	299
Vibrația de valență $C-H_{lg}$ (302).	
2. Halogeno-cicloalcani	308
3. Compuși halogenați nesaturați	310
4. Compuși di- și polihalogenați cu mai mulți atomi de halogen legați de același atom de carbon (312). Vibrațiile legăturilor $C-H$ (312)	312
Bibliografie	313
C a p. 3. Combinații hidroxilice (alcooli, fenoli) și derivați funcționali	314
1. Compuși monohidroxilici	315
Vibrația de valență $O-H$ (315). Alcooli monohidroxilici saturați (315). Legături de hidrogen între molecule de alcool (316). Legături de hidrogen între grupa OH și alte grupe funcționale (317). Vibrația νOH în analiza conformațională a ciclanolilor (320). Vibrația de valență $C-OH$ (322). Alcooli primari (323). Alcooli secundari (323). Alcooli secundari ciclici (324). Alcooli terțiari (325). Alcooli nesaturați și aromatici (325). Vibrația $\nu C-OH$ în analiza conformațională a ciclanolilor (325). Vibrația de deformație OH (329).	
2. Alcooli di- și polihidroxilici	329
Dioli aciclici (330). Dioli ciclici. Cicloalcan-dioli (334). Legături de hidrogen inter-moleculare (340).	
3. Fenoli mono- și polihidroxilici	342
4. Derivați funcționali ai alcoolilor	345
a. Eteri	345
Eteri alifatici saturați (345). Eteri nesaturați și aromatici (345). Grupa OCH_3 (346). Grupa $OC(CH_3)_3$ (346). Eteri ciclici (346). Eteri ciclici cu inel de trei atomi (346). Eteri ciclici cu inel de patru atomi (348). Eteri ciclici cu inel de cinci și șase atomi (348). Compuși cu punți oxidice (349).	
b. Cetali și acetali	350
c. Peroxizi și hidroperoxizi	351
Bibliografie	353
C a p. 4. Combinații organice ale sulfului	354
a. Tioalcooli, tiofenoli și tioacizi	354
Legătura $S-H$ (354). Legătura $C-S$ (355). Legătura $S-S$ (355).	
b. Teocetone, tioamide	355

	Pag.
c. Sulfoxizi	356
d. Acizi sulfinici și derivați	358
Esterii acizilor sulfinici (358). Clorurile acizilor sulfinici (358). Ionul sulfinat (358).	
e. Derivații acidului sulfuros	358
Esterii acidului sulfuros (358). Sulfiții de alchil (358). Sulfiți ciclici (358). Halogenu- rile acidului sulfuros (354).	
f. Sulfone	359
g. Acizi sulfonici și derivați	360
Halogenurile acizilor sulfonici (360). Amidele acizilor sulfonici (360). Esterii acizilor sulfonici (361). Acizii sulfonici și săruri (361).	
h. Influența atomilor de sulf asupra vibrației legăturilor vecine din radicalul hidrocarbonat	362
Legătura C—H (362). Legătura C=C (362). Legătura C=N (362). Legătura C=O (362).	
Bibliografie	363
C a p. 5. Combinații organice ale azotului	364
A. Nigro-derivați	365
a. Nitroderivați saturați	365
Nitro-cicloalcani (366). Dinitroderivați (366).	
b. α -Halogeno-nitro-alcani	367
c. Nitro-esteri	367
Vibrațiile radicalului alchil (367).	
d. aci-Nitro-derivați	368
e. Nitro-alchene	368
f. Nitro-derivați aromatici	368
Vibrațiile legăturilor C—N (372).	
B. Nitrozo-derivați	372
Vibrația de valență N=O (374). Nitrozo-alcani (374). Nitrozo-derivați aromatici (374).	
Frecvența ν_{NO} în dimerii nitrozo-derivaților (R—NO) ₂ (374).	
C. Derivați organici ai hidroxilaminei	375
D. Amine	376
Vibrații de valență N—H (377). Amine primare (377). Amine secundare (378). Amine secundare ciclice (379). Legături de hidrogen în amine (379). Legături de hidrogen intramoleculare (381). Efecte transanulare în amino-cetone ciclice (381). Vibrații de deformație N—H (383). Vibrații de valență C—N (383). Grupa CH ₃ —N (384).	
E. Derivați ai aminelor	384
a. Sărurile aminelor	384
b. Aminoxizi	384
c. Nitramine	385
d. Nitrozamine	385
F. Azometine (Baze Schiff)	385
G. Azine	386
H. Azoxi-derivați	386
I. Azo-derivați	386
J. Diazo-derivați aromatici	387
a. Săruri de diazoniu	387
b. Diazo-alcani, diazo-alchene	388
c. Diazo-cetone	389
d. Diazo-fenoli, diazo-naftoli (chinon-diazide)	391
K. Azide	392
L. Oxime	393
Vibrația de valență ν_{OH} (394). Vibrația $\nu_{C\equiv N}$ (394). Vibrația N—O (394). Formal- doxima (395). Dioximele (395). Vibrația ν_{OH} (396). Chinonoximele (396).	
M. Esterii acidului azotic (nitrați)	397
N. Esterii acidului azotos (nitriți)	398
Bibliografie	398

C a p. 6. Combinații carbonilice	402
A. Aldehyde	403
1. Aldehyde saturate alifatiche	404
Vibrația $\nu\text{C}=\text{O}$ (404). Vibrația $\nu\text{C}-\text{H}$ (404).	
2. Aldehyde nesaturate	404
Aldehyde α, β -nesaturate cu o dublă legătură (404). Vibrația de valență νCO (405). Vibrația de valență $\nu\text{C}=\text{C}$ (405). Aldehyde polienice conjugate (405). Vibrația de valență νCO (405). Vibrația de valență $\nu\text{C}=\text{C}$ (406). Aldehyde α, β -nesaturate cu triplă legătură	407
3. Aldehyde aromatice	407
B. Cetone	408
1. Cetone alifatiche saturate	408
Vibrația νCO (408). Vibrații $\text{C}-\text{H}$ (409).	
2. Cetone nesaturate	410
Vibrația νCO (410). Cetone nesaturate cu duble legături izolate (410). Cetone α, β -nesaturate (410). Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$ (414).	
3. Cetone aromatice	416
Aril-alchil-cetone și diaril-cetone (416). Aril-alchil-cetone (416). Diaril-cetone (419).	
4. Cetone mono- și policiclice	420
5. Cetone biciclice și policiclice cu punte	423
Vibrația νCO (423). Vibrația $\text{C}-\text{H}$ (423).	
6. Chinone	425
Vibrații νCO (425). Alte vibrații în chinone (427). Vibrații $\nu\text{C}=\text{C}$ (427).	
C. Combinații cu alte funcțiuni alături de carbonil	427
1. Aldehyde α -halogenate	428
2. Cetone α -halogenate	431
3. Ciclanone α -halogenate	435
4. Hidroxi-aldehyde și hidroxi-cetone	435
Vibrația νCO (435).	
D. Combinații dicarbonilice	438
Combinații 1, 2-dicarbonilice (438). Combinații 1, 3-dicarbonilice (438). Tautomeria ceto-enolică (441).	
Bibliografie	442
C a p. 7. Combinații carboxilice (acizi carboxilici)	446
A. Acizi carboxilici saturați	448
a. Vibrațiile grupei COOH	448
Vibrații de valență $\nu\text{O}-\text{H}$ (448). Vibrația de valență $\nu\text{C}-\text{O}$ (450). Frecvența νCO (monomer) (450). Frecvența νCO (dimer) (451). Acizi dicarboxilici saturați (453). Alte vibrații ale grupei carboxil (453).	
b. Vibrațiile radicalului hidrocarbonat	454
Vibrații de valență CH (454). Vibrații de deformare CH (454). Vibrația de for- fecare (454). Vibrația de legătură în plan a grupei CH_2 (454). Caracterizarea terme- nilor individuali ai seriei (454). Acizi ramificați în poziția α (456).	
B. Acizi nesaturați cu dublă legătură	456
1. Acizi α, β -nesaturați	456
Vibrația νCO (456). Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$ (458). Vibrația de deformare $\text{C}-\text{H}$ (458).	
2. Acizi nesaturați cu duble legături izolate	458
Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$ (458). Vibrații $\text{C}-\text{H}$ (459). Vibrații de valență (460). Vibrații de defor- mație $\text{C}-\text{H}$ (460).	
C. Acizi nesaturați cu triplă legătură	461
Vibrații de valență $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ (461).	
D. Acizi aromatici	462
Vibrații de valență $\text{C}=\text{O}$ (462). Alte frecvențe caracteristice ale grupei carboxil (463).	
E. Ionul carboxilat	464

	Pag.
F. Combinații cu alte funcțiuni alături de carboxil	465
1. Acizi halogenați	465
Acizi alifatici (465). Vibrația νCO (465). Vibrația νOH (466). Acizi aromatici (466).	
2. Hidroxi-acizi	468
3. Acizi α -carbonilici	469
4. Acizi γ -carbonilici	470
Bibliografie	471
C a p. 8. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici	474
A. Halogenurile acizilor carboxilici	475
B. Esterii acizilor carboxilici	478
Vibrația de valență $\text{C}=\text{O}$ (478). Esterii cu alcooli saturați ai acizilor alifatici saturați (478). Esterii cu fenoli ai acizilor saturați (479). Esterii cu alcooli nesaturați ai acizilor saturați (480). Esterii acizilor aromatici cu alcooli saturați (480). Esterii acizilor aromatici cu fenoli (481). Esterii acizilor nesaturați, cu duble legături (481). Esterii acizilor nesaturați cu triplă legătură (482). Esterii acizilor dicarboxilici (482). Esterii acizilor α -halogenați (484). Esterii hidroxi-acizilor (486). Alte frecvențe caracteristice ale esterilor (487).	
Lactone	489
δ -Lactone (489). γ -Lactone (490). β -Lactone (491).	
C. Anhidride	492
D. Peracizi, peresteri și peroxizi de aril	495
E. Amide	498
1. Amide primare	498
Vibrația νNH (498). Vibrația νCO (banda amidă I) (498). Banda amidă II (501). Alte vibrații (501).	
2. Amide secundare	501
Vibrația de valență νNH (501). Vibrația de valență νCO (banda amidă I) (502). Banda amidă II (504). Banda amidă III (504). Benzile amide IV și VI (504). Banda amidă V (504).	
3. Amide terțiare	505
4. Amide ciclice (lactame)	506
Vibrații νNH (506). Vibrații νCO (506). Lactame cu inele de 5, 6 și 7 atomi (507). Lactame cu inele de 4 atomi (507).	
5. Imide ciclice	507
F. Nitrili	508
Acidul cianhidric (509). Nitrili saturați (509). Nitrili nesaturați (510). Nitrili aromatici (512). Legături de hidrogen (513).	
Bibliografie	515
C a p. 9. Derivații acidului carbonic	518
1. Halogenurile acidului carbonic	519
2. Clorocarbonați	520
Vibrația $\text{C}-\text{Cl}$ (520).	
3. Carbonați	520
Vibrația νCO (522). Vibrația grupelor CH_2 (522).	
4. Uretani	523
5. Ureea și derivați substituiți ai ureei	524
6. Derivații acidului cianic și izocianic	525
Izocianații (525). Carbodiimide (526).	
7. Derivații acizilor tiocianic și izotiocianic	526
Tiocianații (526). Izotiocianații (527).	
8. Izonitrili	527
Vibrația $\text{N}\equiv\text{C}$ (527).	
Bibliografie	528

	Pag.
C a p. 10. Hidrați de carbon	529
D-Glucopiranoza (530). Dezoxi-zaharuri (532). Zaharuri cu inel furanozic (532). Celuloza și derivații săi (532).	533
· Bibliografie	534
C a p. 11. Amino-acizi. Peptide și proteine	534
A. Amino-acizi	
Vibrațiile grupei NH_3^+ (535). Vibrațiile grupei COO^- (536). Vibrațiile grupei COOH (536). Vibrațiile grupei NH_2 (537). Vibrațiile grupei OH (537). Vibrațiile radicalului R (537). Izomeri optici (537). Săruri complexe ale amino-acizilor (538).	538
B. Peptide și proteine	
Frecvențe caracteristice (539). Poliglicina (539). Dicroismul (542). Forme extinse (543). Forme elicoidale (544). Forme dezordonate (545). Deuterarea (547).	549
Bibliografie	
C a p. 12. Combinații heterociclice cu caracter aromatic	551
a. Compuși cu inele de cinci atomi monoheteroatomice	552
b. Compuși cu inele de șase atomi monoheteroatomice	552
Chinolina (555). Acridina și derivați (555).	
c. Efectul inelului heterociclic asupra vibrațiilor grupei funcționale	556
Bibliografie	557
Anexe	560
Index alfabetic	569

INTRODUCERE

Radiațiile *infraroșii* au fost descoperite de Frederic Wiliam Herschel în anul 1800. Încercînd să stabilească (prin măsurarea temperaturilor) repartiția puterii radiante în diferite regiuni ale spectrului solar, Herschel a constatat că unul dintre termometrele martor, situat în afara domeniului vizibil, dincolo de roșu, arată valoarea cea mai înaltă (fig. I. 1). În felul acesta s-a pus în evidență pentru prima oară, existența unor radiații invizibile, caracterizate mai ales prin proprietățile lor calorice. Denumirea inițială de *radiații calorice*¹ este datorită atât acțiunii fiziologice subiective, cît și faptului că sursele de infraroșu sînt corpuri puternic încălzite. Această denumire este improprie; orice radiație electromagnetică, vizibilul, ultravioletul și chiar razele X, se transformă, în cea mai mare parte, în căldură în momentul absorbției sale în substanță. Efectul este însă mai puternic în infraroșu, deoarece maximul de energie emisă de sursele obișnuite (corpuri incandescente) se află chiar în această regiune a spectrului².

La 35 ani după descoperirea lui Herschel, Ampère recunoștea că radiațiile infraroșii se propagă, se reflectă, se refractă, interferează și se polarizează întocmai ca razele luminoase, de care diferă numai prin valorile mai mari ale lungimilor de undă.

Unitatea de măsură utilizată, de obicei, în fizică și tehnică pentru lungimea de undă λ , în domeniul infraroșu, este micronul μ ³. Frecvența ν' a vibrațiilor este dată de relația:

$$\nu' = \frac{c}{\lambda}, \quad (0.1)$$

în care $c = 2,99776 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, este viteza luminii în vid (circa $3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Unitatea de măsură a frecvenței este hertz-ul (simbolul Hz)⁴. O radiație avînd

¹ Se pare că denumirea de *infraroșu* este datorită lui Becquerel (1869), în opoziție cu cea de *ultraviolet*, menționată de Stokes în anul 1852.

² Urmărind în întuneric un corp, de exemplu o vergea de carbură de siliciu în curs de încălzire prin trecerea unui curent electric cu intensitate crescîndă, ne dăm seama de existența unei radiații, cu mult înainte de a o vedea, datorită senzației de căldură pe care aceasta o provoacă. Abia cînd corpul depășește 500°C , ochiul adaptat la întuneric percepe emisia unor radiații vizibile. Pe măsură ce temperatura crește, corpul devine din ce în ce mai luminos, trecînd de la roșu închis la roșu aprins, apoi, prin galben deschis, spre alb. În acest moment temperatura depășește 1500°C . Energia maximă emisă de acest corp se află în domeniul infraroșu (vezi mai departe, la surse de infraroșu).

³ $1\mu = 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^3 \text{ m}\mu = 10^4 \text{ \AA}$.

⁴ $\text{Hz} = 1 \text{ perioadă/secundă} = 1\text{s}^{-1}$.

lungimea de undă de 10μ (din infraroșul mijlociu) are o frecvență de $3 \cdot 10^{13}$ Hz. Pentru a evita utilizarea unor numere atât de mari, păstrându-se o mărime proporțională cu frecvența¹ se întrebuințează numărul de unde cuprinse într-un interval de 1 cm. Această mărime se notează cu ν , $\tilde{\nu}$ sau uneori tot cu ν' și se numește *număr de undă*. Numărul de undă este inversul lungimii de undă în vid; unitatea de măsură a numărului de undă este inversul centimetrului (cm^{-1}):

$$\nu[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda[\text{cm}]} = \frac{10\,000}{\lambda[\mu]} \quad (0.2)$$

Din relațiile (0.1) și (0.2) rezultă:

$$\nu = \frac{\nu'}{c}; \quad \nu' = \nu c. \quad (0.3)$$

Așadar, în cazul exemplului de mai sus, lungimii de undă λ de 10μ îi corespunde frecvența ν' de $3 \cdot 10^{13}$ Hz și un număr de undă ν de 1000 cm^{-1} . Numărul de unde pe centimetru este deseori folosit ca o măsură a frecvenței. Se spune, de exemplu, că vibrația de valență simetrică a grupei CH_2 are o „frecvență” de 2853 cm^{-1} . Este însă improprie folosirea expresiei „număr de undă” în locul unității „ cm^{-1} ”, de exemplu 1000 „numere de undă” în loc de 1000 cm^{-1} .

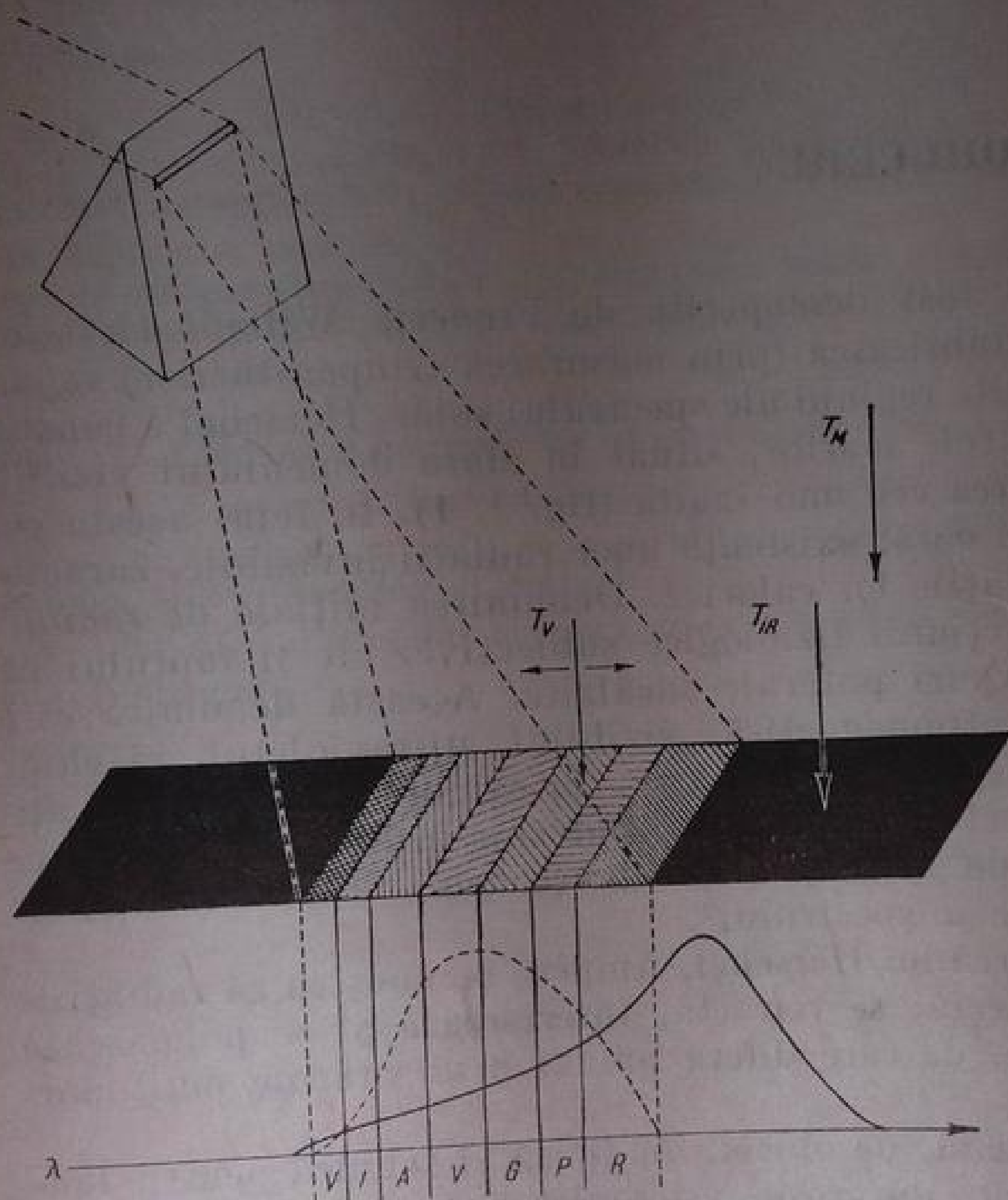


Fig. 1. 1. Schema experienței lui Herschel:
 T_V — termometrul în vizibil; T_{IR} — termometru în infraroșu;
 T_M — termometrul martor. Curbele arată sensibilitatea aproximativă a ochiului omenesc (linia întreruptă) și evoluția relativă a temperaturilor măsurate (linia continuă).

Viteza luminii variază în funcție de indicele de refracție al mediului în care se propagă, în timp ce frecvența este constantă; rezultă că lungimea de undă și numărul de undă al unei radiații electromagnetice au, în medii diferite, valori diferite. Corecția valorilor măsurate în aer (ν_{aer}) față de vid (ν_{vid}), extrem de mică, este lipsită de importanță pentru lucrările curente; astfel, la o valoare $\nu_{aer} = 500 \text{ cm}^{-1}$, corecția $\nu_{aer} - \nu_{vid} = 0,13 \text{ cm}^{-1}$, iar pentru $\nu_{aer} = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{aer} - \nu_{vid} = 1,30 \text{ cm}^{-1}$.

¹ Unitatea de frecvență „fresnel”, egală cu 10^{12} Hz, nu a fost adoptată în uzul curent.

Deoarece, conform relației fundamentale Planck-Einstein energia E a unei cuante este:

$$E = h\nu' = h\nu c,$$

unde h , constanta lui Planck, este egală cu $6,6249 \cdot 10^{-27}$ erg·s, în spectroscopie se folosește deseori numărul de undă ca o măsură a energiei: $1 \text{ cm}^{-1} = 1,9861 \cdot 10^{-16} \text{ erg} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 2,8590 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol}$.

Măsurarea lungimilor de undă în domeniul infraroșu a constituit mult timp o problemă dificilă din cauza lipsei unor mijloace corespunzătoare de detectare. Construirea unor receptori foarte sensibili și elaborarea unor metode eficace au permis detectarea unor radiații infraroșii cu lungimi de undă foarte mari; pe de altă parte au fost produse, cu ajutorul unor oscilatori electrici, unde hertziene avînd o lungime de undă de același ordin de mărime. Prin micșorarea progresivă a lungimilor de undă hertziene se regăsesc, așadar, proprietăți stabilite prin mărirea progresivă a lungimilor de undă proprii infraroșului și invers. Stabilirea existenței acestei regiuni intermediare (de suprapunere) între radiațiile infraroșii și undele radio a dus la completarea întregului tablou al spectrului electromagnetic, de la lungimile de undă extrem

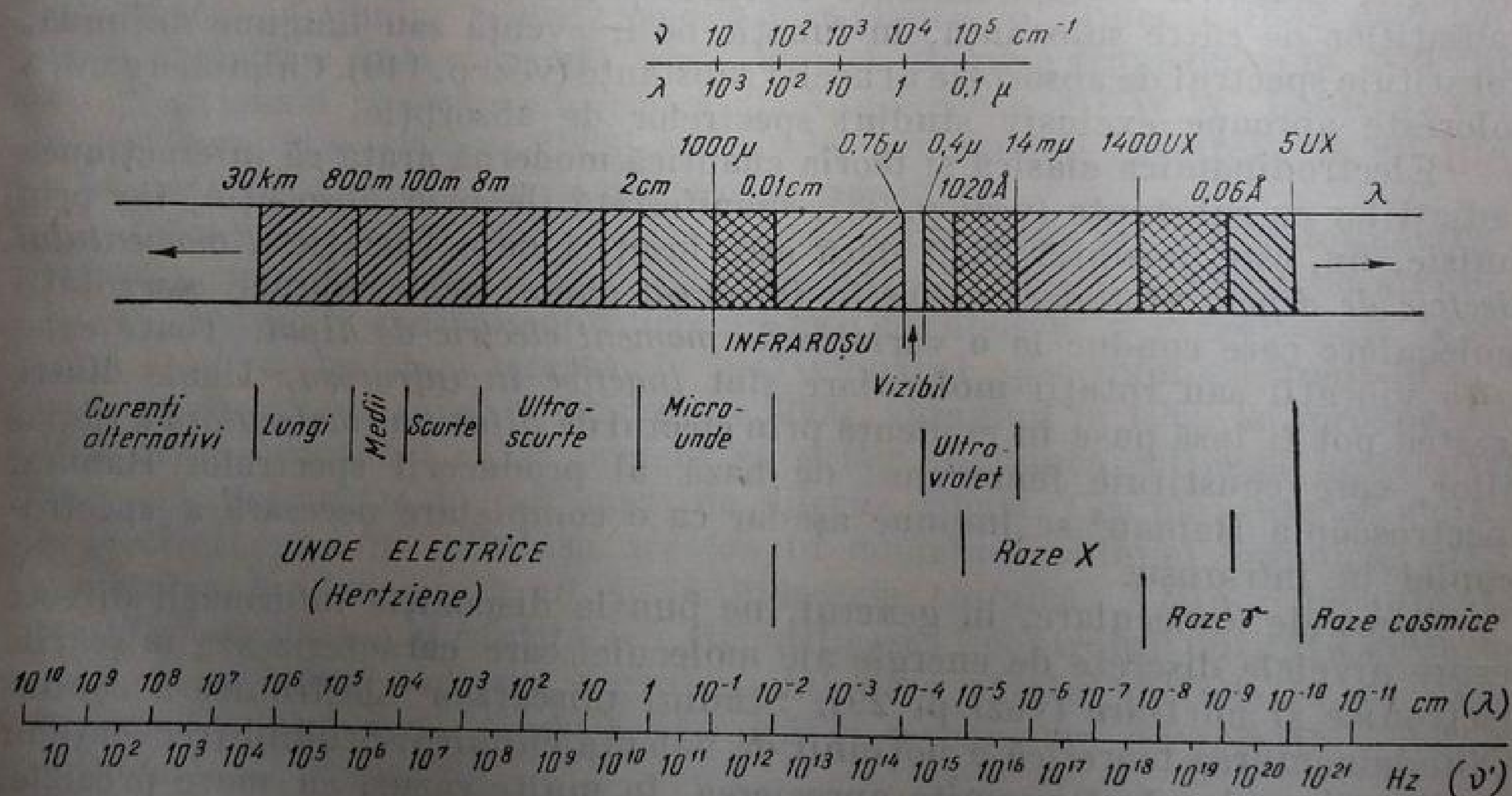


Fig. I. 2. Spectrul electromagnetic.

de mici (0,005 Å), corespunzătoare radiațiilor emise de corpurile radioactive, pînă la lungimile de mai multe mii de metri ale undelor hertziene.

Limita inferioară a domeniului infraroșu (granița cu vizibilul) în spectrul electromagnetic (fig. I.2) a fost stabilită la 0,76 μ utilizîndu-se criteriul sensibilității ochiului omenesc. Așa cum s-a arătat, limita superioară, greu de precizat, atinge lungimi de undă de ordinul sutelor de microni. Este un vast

domeniu care cuprinde aproximativ 10 octave¹ față de 4 ale ultravioletului propriu-zis și mai puțin de una pentru vizibil.

Energiile radiațiilor din primele octave ale domeniului infraroșu sînt de același ordin de mărime cu energiile de rotație și vibrație moleculară (circa 0,002-1,25 eV). Sînt, deci, de așteptat interacțiuni importante între radiațiile infraroșii și materie. De exemplu, la incidența unui fascicul de radiații infraroșii de o anumită frecvență, asupra unei molecule, pot avea loc două fenomene: dacă molecula vibrează cu o frecvență diferită de a undelor incidente, radiațiile trec mai departe fără a interacționa; dacă însă molecula vibrează cu aceeași frecvență, ea absoarbe, în anumite condiții, o parte din energia radiantă trecînd la un nivel energetic superior (într-o stare excitată). Această tranziție este discontinuă (cuantificată) și se manifestă prin mărirea amplitudinii oscilațiilor. Energia absorbită se exprimă ca diferență între energiile celor două nivele între care s-a produs tranziția; ea poate fi măsurată prin diferite sisteme spectrofotometrice (v. descrierea aparatelor în partea a doua).

Fenomenul descris este absorbția prin rezonanță²; el stă la baza utilizării analitice a spectroscopiei în infraroșu în fizică, chimie și în toate domeniile științelor bazate pe cunoașterea proceselor fizico-chimice (medicină, farmacie, biologie, industrii corespunzătoare etc.). Reprezentarea grafică a absorbției radiațiilor de către substanță, în funcție de frecvență sau lungime de undă, constituie spectrul de absorbție al acelei substanțe (vezi p. 140). Chimia organică folosește aproape exclusiv studiul spectrelor de absorbție.

Electrodinamica clasică și teoria cuantică modernă arată că interacțiunea radiațiilor cu substanța (vezi p. 28), manifestată fie prin absorbție, fie prin emisie, nu este posibilă decît dacă este însoțită de o variație a *momentului electric de dipol*. Sînt deci *active în infraroșu* numai acele vibrații sau rotații moleculare care conduc la o variație de *moment electric de dipol*. Toate celelalte vibrații sau rotații moleculare sînt *inactive în infraroșu*. Unele dintre acestea pot fi însă puse în evidență prin efectul de *difuziune moleculară* a radiațiilor, care constituie fenomenul de bază al producerii spectrelor Raman. Spectroscopia Raman³ se impune așadar ca o completare necesară a spectroscopiei în infraroșu.

Spectrele moleculare, în general, ne pun la dispoziție informații directe despre nivelele discrete de energie ale moleculei care caracterizează mișcările electronice și nucleare (vezi p. 29). Studiul mișcărilor electronice a condus la fundamentarea teoretică a noțiunii de valență chimică. Studiul frecvențelor de vibrație moleculară permite aprecierea, în multe cazuri cu mare precizie, a forțelor de legătură interatomică și a căldurilor de disociere. Studiul frecvențelor de rotație permite calcularea foarte exactă a distanțelor internucleare

¹ O octavă — noțiune folosită mai ales în acustică — este un domeniu de frecvențe (sau lungimi de undă) a cărui limită superioară diferă de cea inferioară prin factorul 2.

² Energia vibratorie absorbită de moleculă se transformă în energie de translație la ciocnirea cu o moleculă vecină și molecula excitată revine la starea inițială, capabilă de o nouă absorbție. Energia de translație se manifestă prin dezvoltare de căldură. Așadar, prin absorbție în substanță, *energia radiantă* se transformă în *energie termică*. Acest fenomen stă la baza încălzirii cu radiații infraroșii.

³ V. Anexa III.

și contribuie esențial la cunoașterea geometriei moleculare. Asociată de asemenea cu metode relativ recent dezvoltate, ca spectroscopia de microunde, rezonanța magnetică nucleară, spectrometria de masă etc., spectroscopia în infraroșu constituie astăzi un important mijloc de investigații în chimia organică.

Deși radiațiile infraroșii au fost descoperite încă din anul 1800, abia după un secol au început primele cercetări spectroscopice în infraroșu. Acest fapt se datorește, în primul rând, unor dificultăți tehnice deosebite și lipsei unei baze teoretice complete. Primele patru decenii ale secolului nostru au constituit perioada de înlăturare a acestor dificultăți. Fundamentarea și dezvoltarea teoriei cuantice și a mecanicii ondulatorii au scos în evidență importanța deosebită a spectroscopiei în infraroșu în cercetarea structurii moleculare.

Prima ipoteză a existenței unei corelații între spectrul infraroșu și structura chimică aparține lui Abney și Festing, care în 1881 au arătat că diferitele grupe funcționale se caracterizează prin benzi de absorbție în infraroșu, în așa măsură, încât apariția anumitor benzi în spectru corespunde în mod necesar prezenței anumitor grupe funcționale în moleculă. Toate cercetările ulterioare au demonstrat valabilitatea acestei ipoteze, nu numai în domeniul infraroșu foarte apropiat de vizibil în care lucraseră Abney și Festing ($0,7-1,2\mu$), ci și în regiunile lungimilor de undă mai mari.

Prima „atribuire“ a unei benzi a fost făcută de Julius în 1892 prin corelarea absorbției de la circa 3000 cm^{-1} cu existența unei grupe metil în moleculă. O excepțională realizare experimentală este aceea a lui W.W. Coblentz, care a publicat între 1905 și 1908¹ un catalog cuprinzând spectrele de absorbție și de reflexie în infraroșu a numeroase substanțe.

Între anii 1919 și 1938 existau numai câteva zeci de spectrofotometre în infraroșu, utilizate, toate, în laboratoare de cercetare (mai ales laboratoare de fizică). Ulterior, spectroscopia în infraroșu a cunoscut o excepțională dezvoltare. După o statistică recentă, în 1947 numărul spectrofotometrelor în infraroșu era de câteva sute, în 1958 peste 3000, ajungând în 1960 la aproape 5000. Este foarte probabil ca în prezent să existe în lumea întreagă peste 10 000 de spectrofotometre în infraroșu, de diferite tipuri. Cea mai intensă utilizare a spectroscopiei în infraroșu are loc în domeniul chimiei organice, atât în cercetarea fundamentală cât și în industria chimică. Alături de aplicațiile analitice calitative și cantitative (identificarea, controlul purității și dozarea celor mai variați compuși organici), folosirea acestei metode în studiile de structură moleculară, cinetică chimică și mecanisme de reacție a dobândit o importanță deosebită.

¹ Lucrarea a fost reeditată în 1962 de Perkin-Elmer Corp. S.U.A.

INTRODUCERE ÎN TEORIA SPECTRELOR INFRAROȘII

CAPITOLUL I

ELEMENTE DE TEORIE CUANTICĂ

Spectrele infraroșii sînt datorite mișcărilor de rotație și vibrație moleculară; bazele teoretice ale interpretării acestor spectre aparțin mecanicii clasice și mecanicii cuantice. Primul capitol al acestei părți prezintă rezumativ elemente ale teoriei cuantice și mecanicii ondulatorii, necesare în studiul spectrelor infraroșii.

1. Spectre atomice. Teoria lui Bohr

a. **Stări staționare. Condiții cuantice.** Modelul nuclear al atomului, confirmat de experiențele fundamentale ale lui Rutherford asupra difuziunii particulelor α , nu este în concordanță cu condițiile electrodinamicii clasice. Într-un astfel de model, electronul ar trebui să emită permanent radiații electromagnetice datorită accelerației căreia îi este supus în timpul rotirii sale în câmpul coulombian al nucleului; pierzîndu-și treptat energia, el ar trebui să „cadă” în cele din urmă pe nucleu. Se știe însă că atomul este un sistem stabil care nu emite radiații decît în anumite condiții. Pentru explicarea stabilității modelului planetar al atomului, Niels Bohr a emis ipoteza existenței unor *orbite electronice staționare*, caracterizate de stări energetice discrete, denumite *stări staționare*. Stările staționare sînt selecționate din infinitatea stărilor energetice posibile în mecanica clasică ținîndu-se seamă de anumite *condiții cuantice*. De exemplu, din toate *orbitele eliptice* posibile în cazul evoluției unui singur electron în câmpul coulombian al nucleului sînt ocupate numai acelea în care axa mare este proporțională cu pătratul unui număr întreg n , denumit *număr cuantic principal*. Axa mică este proporțională, prin intermediul aceluiași factor, cu produsul dintre n și un alt număr $l+1$; l se numește *număr cuantic azimutal*; n poate lua valorile întregi 1, 2, 3, Pentru o anumită valoare a lui n , l poate lua numai valorile 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$. Pentru caracterizarea unei anumite stări a electronului sînt necesare în total patru numere cuantice. Celelalte două numere cuantice, *numărul cuantic magnetic* m_l și *numărul cuantic de spin* m_s , sînt legate de *momentul magnetic orbital* și de *momentul de rotație proprie* a electronului. Conform *principiului excluziunii al lui Pauli*, într-un atom nu pot exista doi electroni avînd toate cele patru numere cuantice identice; ei trebuie să difere cel puțin prin unul dintre acestea. Pe aceeași orbită, determinată de numerele cuantice n , l și m_l , pot exista așadar cel mult doi electroni care trebuie să aibă numere de spin opuse.

b. **Regula frecvenței.** Așa cum s-a arătat, contrar condițiilor electro-dinamicii clasice, atomul nu emite radiații electromagnetice atît timp cît electronul se deplasează pe una din orbitele sale permise.

Emisia de radiație are loc numai cînd, datorită unei cauze oarecare, electronul pierde energie în urma trecerii sale de pe o orbită inițială cu energia E_i , pe o altă orbită avînd energia finală E_f mai mică decît E_i . Acest fenomen poartă denumirea de *salt cuantic*. Energia radiației emise sub formă de *cuante de lumină (fotoni)* corespunde diferenței dintre energiile celor două stări între care s-a produs saltul cuantic:

$$h\nu' = E_f - E_i. \quad (I.1)$$

Expresia (I.1) reprezintă cel de-al doilea postulat al teoriei lui Bohr, cunoscut sub denumirea de *condiție* sau *regulă a frecvenței*. Conform acestui postulat, frecvența radiației emise este dată direct de diferența dintre energia stării finale și energia stării inițiale a electronului. Regula frecvenței este valabilă și pentru *absorbția de radiații*. În acest caz, însă, saltul cuantic (tranziția) producîndu-se de la un nivel inferior la un nivel superior ($E_f > E_i$), sistemul dobîndește energie și expresia (I.1) are o valoare pozitivă. Tranzițiile nu pot avea loc între oricare dintre nivelele existente. Ele sînt limitate de *reguli de selecție*, conform cărora sînt permise numai anumite variații ale numerelor cuantice care determină nivelul celor două stări. Toate celelalte tranziții sînt *interzise*.

Ținînd seamă de relațiile (0.3) și (I.1), numărul de undă al radiației emise sau absorbite este dat de diferența:

$$\nu = \frac{E_f}{hc} - \frac{E_i}{hc}. \quad (I.2)$$

Cei doi termeni E_f/hc și E_i/hc ai diferenței poartă denumirea de *termeni spectrali*. În spectroscopia moleculară, denumirea de *termen spectral* este deseori folosită în locul denumirii de *stare energetică* sau *stare cuantică*, iar *valoarea termenului* este o expresie sinonimă cu *valoarea energiei*. Valoarea termenului diferă de fapt de valoarea energiei doar prin factorul $1/hc$.

În atomul de hidrogen sau în ionii hidrogenoizi (He^+ , Li^{2+} , ...) valorile posibile ale energiei E_n a diferitelor stări staționare ale electronului sînt date de expresia:

$$E_n = - \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}, \quad E_n = - \frac{\text{const}}{n^2} \quad (I.3)$$

în care n este numărul cuantic principal, μ — masa redusă a sistemului electron-nucleu (vezi p. 32) și Z (egal cu 1 în cazul hidrogenului) — numărul atomic.

În cazul mișcării unui singur electron (denumit uneori *electron optic*)¹ în jurul unui rest atomic care nu mai constituie o sarcină punctiformă, valorile energiei sînt date de expresia:

$$E_{n,l} = - \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{(n+a)^2}, \quad (I.4)$$

¹ Electron cu număr cuantic principal mai mare decît numerele cuantice principale ale celorlalți electroni. Acest electron este suficient de slab legat de atom pentru a putea să efectueze un salt cuantic.

în care a , corecția lui Rydberg, dependentă de numărul cuantic azimutal l , tinde rapid către zero o dată cu creșterea lui l . Zeste aici sarcina restului atomic calculată prin diferența dintre numărul atomic al elementului respectiv și numărul electronilor restului atomic. Reiese că valorile energiei, deci și valorile termenilor spectrali, sînt funcții ale numerelor cuantice. Numărul de undă al radiației emise sau absorbite poate fi exprimat așadar ca o funcție a numerelor cuantice (ale stării finale și ale stării inițiale). Introducînd în expresiile (I.3) și (I.4) diferite valori ale numerelor cuantice n , respectiv n și l și făcîndu-se diferențele termenilor spectrali corespunzători se obțin bine-cunoscutele *serii* de linii (Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund etc.) care constituie spectrele diferitelor specii de atomi sau atomi ionizați (hidrogen, litiu etc.).

c. **Principiul corespondenței.** Al treilea postulat al lui Bohr arată că pentru valori suficient de mari ale numerelor cuantice sînt în egală măsură aplicabile atît legile teoriei cuantice, cît și cele clasice. Într-adevăr, tranzițiile între nivelele de energie avînd numere cuantice mari nu modifică într-atît starea energetică a sistemului încît să se mai poată vorbi despre o discontinuitate propriu-zisă. Deoarece salturile cuantice sînt foarte mici se poate spune că în acest domeniu procesele sînt cuasicontinue. Principiul corespondenței face posibilă păstrarea, în teoria cuantică, a multor rezultate obținute pe cale clasică, mai ales în cazul calculelor de intensitate pentru care teoria cuantică nu a putut găsi o soluție.

2. Mecanica ondulatorie

Legile mecanicii clasice (newtoniene) sînt aplicabile numai la corpurile de mărime obișnuită. Particulele materiale extrem de mici (de dimensiuni submicroscopice) nu se mai supun acestor legi. Deoarece însăși teoria lui Bohr s-a dovedit a fi insuficientă pentru definirea fizico-matematică a comportării particulelor elementare, a apărut necesitatea revizuirii bazelor teoriei cuantice și a concepțiilor despre natura particulelor.

În 1924, Louis de Broglie a emis ipoteza că oricărui corpuscul material i se poate asocia o undă. Lungimea undei asociate este legată de cantitatea de mișcare p a corpusculului prin relația:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (I.5)$$

în care $p = mv$ (masa \times viteza).

Acest postulat, care atribuie materiei un dublu caracter, corpuscular și ondulatoriu, constituie fundamentul mecanicii cuantice (Heisenberg, 1925) și al mecanicii ondulatorii (Schrödinger, 1926).

a. **Ecuatia lui Schrödinger.** În mecanica cuantică, renunțîndu-se la descrierea clasică a unui mobil prin poziția și viteza sa, se afirmă că tot ce se poate ști despre o particulă în mișcare se reduce la cunoașterea unei funcții matematice complexe de coordonate și de timp:

$$\Psi(x, y, z, t) \quad (I.6)$$

denumită *funcție de undă* a particulei. Conținând numărul i , funcția de undă are o valoare imaginară. Numai pătratul modulului său este real și are un sens fizic; el reprezintă probabilitatea prezenței particulei la timpul t în punctul de coordonate x, y, z .

În felul acesta noțiunea de *orbită* a lui Bohr se pierde; ea este înlocuită de imaginea unui *nor electronic* a cărui densitate este proporțională cu probabilitatea existenței particulei în domeniul respectiv. În cazul simplu al mișcărilor sinusoidale se pot scrie relațiile:

$$\Psi = \psi \sin 2\pi\nu't$$

sau

$$\Psi = \psi \cos 2\pi\nu't$$

prin combinarea cărora rezultă:

$$\Psi = \psi e^{-2\pi i\nu't} \quad (1.7)$$

unde ψ este amplitudinea mișcării.

Pentru mișcarea unei singure particule punctiforme de masă m , în care amplitudinea depinde numai de coordonatele x, y și z , Schrödinger a formulat ecuația:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0, \quad (1.8)$$

în care energia totală a particulei $E = h\nu'$; V , energia potențială, este dat de expresia folosită în teoria clasică.

Pentru un număr N de particule, ecuația lui Schrödinger (1.8) ia forma:

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V)\psi = 0, \quad (1.9)$$

în care amplitudinea ψ depinde de cele $3N$ coordonate de poziție x_k, y_k, z_k și m_k este masa particulei k .

Așadar, caracterizarea mișcării unei particule se rezumă, în mecanica ondulatorie, la determinarea unei funcții $\psi(x, y, z)$ care reprezintă soluția ecuației amplitudinilor. Această funcție trebuie să fie continuă, uniformă și finită în tot domeniul de localizare a particulei; ea trebuie să se anuleze la limitele domeniului.

O ecuație cu derivate parțiale liniare de forma ecuației lui Schrödinger nu satisface condițiile de mai sus decât pentru anumite valori ale constantei E , denumite *valori proprii* ale ecuației. Fiecărei valori îi corespunde o *funcție proprie*. Când n funcții proprii corespund aceleiași valori proprii se spune că există o *degenerare de ordinul n* .

Valorile proprii reprezintă energiile particulei în stările sale staționare. Ceea ce era un postulat în teoria lui Bohr a dobândit, în mecanica ondulatorie, o semnificație matematică.

b. **Interacțiunea radiațiilor cu substanța.** Interacțiunea unei radiații electromagnetice avînd intensitatea cîmpului electric \vec{E} cu un sistem atomic este, în primă aproximație, interacțiunea cu dipolmomentul electric \vec{M} al

sistemului¹. Momentul electric este egal cu produsul dintre suma sarcinilor electrice pozitive (sau negative) e ale sistemului și vectorul distanței r dintre centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative:

$$\vec{M} = e \cdot \vec{r} \quad (I.10)$$

cu componentele:

$$M_x = e_k x_k, \quad M_y = e_k y_k, \quad M_z = e_k z_k. \quad (I.11)$$

Radiația electromagnetică incidentă influențează mișcarea particulelor încărcate modificând astfel momentul electric și, implicit, energia sistemului. Deoarece valoarea intensității câmpului electric \vec{E} este o funcție periodică, variația momentului electric este — și ea — în aceeași măsură, periodică (v. p. 39). În urma interacțiunii radiație-substanță apare deci un *moment de tranziție* corespunzător saltului cuantic respectiv. Introducând energia de interacțiune $\vec{M} \cdot \vec{E}$ în ecuația undelor se găsește că probabilitatea unei tranziții între două stări n și m datorită interacțiunii (emisie sau absorbție) este proporțională cu pătratul anumitor mărimi vectoriale \vec{R}^{nm} care sînt elementele matriciale ale momentului electric de tranziție, denumit pe scurt *moment de tranziție*. Dacă $\vec{R}^{nm} \neq 0$, tranziția este posibilă (*permisă*). Dacă $\vec{R}^{nm} = 0$, tranziția este *interzisă*.

De exemplu, în cazul unui sistem cu un singur electron toate valorile \vec{R}^{nm} sînt nule, afară de acelea pentru care numerele cuantice l ale stărilor n și m diferă între ele cu o unitate:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (I.12)$$

Regăsim astfel *regula de selecție* din teoria lui Bohr (vezi p. 26).

3. Spectre moleculare

Spre deosebire de atom, molecula reprezintă un sistem mai complex în care nu mai este posibil să se considere întreaga masă concentrată într-un singur punct; masa moleculei este repartizată practic în nucleele atomilor componenți, considerate ca puncte materiale. Aceasta conferă moleculei un număr mai mare de *grade de libertate*. Într-adevăr, molecula posedă *momente de inerție de rotație*, inexistente în atom; pe de altă parte, în moleculă devin posibile și *mișcări relative ale atomilor*. Molecula este deci caracterizată nu numai de *energia electronică* și de *translație*, ci și de energia sa de *rotație* și *vibrație*.

Într-o primă aproximație, energia totală a unei molecule poate fi considerată ca o însumare a energiilor sale electronice E_e , de vibrație E_v , de rotație E_r și de translație T :

$$E = E_e + E_v + E_r + T. \quad (I.13)$$

Mișcarea de translație are un caracter continuu (nu poate fi cuantificată); această formă de energie nu intră în joc direct la emisia sau absorbția radiațiilor.

¹ Este posibilă și interacțiunea cu dipolmomentul magnetic sau momentul cuadrupolar al sistemului etc. Probabilitatea acestor interacțiuni este însă atît de mică, încît ele sînt practic neglijabile.

Celelalte forme de energie sînt, toate, cuantificate; cu alte cuvinte, molecula nu poate avea decît anumite stări de rotație, de vibrație sau electronice. Ca și atomul, molecula poate trece de la o stare energetică inferioară la o stare energetică superioară prin absorbția unei cuante de lumină a cărei energie este egală cu diferența energiilor celor două stări.

Energiile înmagazinate de moleculă sub formă de energii de rotație sînt mici; diferența de energie dintre două stări (nivele) de rotație este deci și ea mică. În consecință, energia (frecvența) cuantelor necesare unei tranziții între aceste nivele este de același ordin de mărime; cuantele respective aparțin domeniului microundelor și infraroșului îndepărtat (peste 30μ). Energiile mișcărilor de vibrație sînt considerabil mai mari; diferența de energie dintre două stări (nivele) de vibrație este în mod corespunzător mai mare. Cuantele absorbite în timpul unor tranziții de vibrație fac parte din domeniul infraroșu mijlociu (circa $3-30\mu$) sau infraroșu apropiat ($0,76-3\mu$). Energiile cele mai mari se manifestă în cazul tranzițiilor electronice. Cuantele respective aparțin domeniului vizibil ($0,4-0,76\mu$) și ultraviole¹ (sub $0,4\mu$).

În cazul unor tranziții în care intervin nivele superioare de energie apar simultan tranziții în care intervin nivele inferioare. De exemplu, tranziția de la o stare de vibrație la alta este întotdeauna însoțită de tranziții de rotație, iar tranzițiile electronice sînt însoțite atît de tranziții de vibrație cît și de rotație. Din această cauză, unei tranziții de la un nivel de vibrație la altul nu-i corespund cuante de o singură frecvență, ci o serie de cuante de frecvențe diferite, apropiate între ele, corespunzătoare diferitelor tranziții de rotație concomitente. Spectrele de vibrație moleculară sînt deci mult mai complicate decît spectrele de rotație pură: ele poartă de fapt denumirea mai corectă de spectre de rotație-vibrație. În mod evident, cel mai complicat aspect îl au spectrele electronice.

În timp ce spectrele atomice de emisie (în ultraviolet și vizibil) sînt constituite din linii, care la început sînt mult distanțate una de alta și apoi converg rapid către așa numitul cap de bandă, în spectrele de vibrație-rotatie ale gazelor „liniile”, aproape echidistante, sînt îngrămădite într-un domeniu spectral foarte îngust, formînd o bandă cu structură fină. De multe ori nu se poate înregistra decît conturul (anvelopa) acestei benzi.

În spectrele moleculelor în stare lichidă sau solidă nu se mai observă decît benzi mai mult sau mai puțin înguste, care exprimă o complexitate de tranziții energetice. Poziția, forma și intensitatea acestor benzi sînt cele mai importante caracteristici folosite în studiul spectroscopic al moleculelor organice.

Într-o primă aproximație, fiecare dintre cele trei forme de energie ale moleculei, menționate mai sus, poate fi tratată separat considerînd de fiecare dată că celelalte două nu variază (au o valoare constantă). De fapt acest lucru este posibil numai în cazul rotației, deoarece energia necesară tranzițiilor de rotație pură nu afectează starea de vibrație și electronică. În cazul tranzi-

¹ În cazuri cu totul excepționale (de exemplu la o serie de coloranți cianinici) au loc tranziții electronice și în infraroșul apropiat.

țiilor de vibrație și electronice, procedeul are un caracter abstract; el este adoptat numai în scopul simplificării modului de tratare teoretică. Aproximația este satisfăcătoare în cazul moleculelor biatomice; ea se aplică și la moleculele poliatomice deși, la acestea, interacțiunile mutuale dintre cele trei tipuri de mișcări dau un tablou mult mai complicat.

CAPITOLUL 2

SPECTRELE INFRAROȘII ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Moleculele biatomice constituie cele mai simple modele pentru studiul teoretic al mișcărilor de rotație și vibrație moleculară. Ele oferă cel mai mult posibilitatea confruntării rezultatelor teoretice cu cele experimentale. De aceea, în spectroscopia moleculară, tratarea teoretică a spectrelor infraroșii ale moleculelor biatomice se face de obicei separat. Acest punct de vedere corespunde întrutotul scopului lucrării de față de a prezenta numai o expunere rezumativă a teoriei spectrelor infraroșii.

În capitolul al doilea se descriu întâi, separat, mișcările de rotație și vibrație moleculară, folosindu-se ca modele *rotatorul rigid*, *rotatorul nerigid*, *oscilatorul armonic* și *oscilatorul anarmonic*. Pentru tratarea teoretică a spectrelor respective se utilizează inițial formulele mecanicii clasice, aplicându-se apoi cuantificarea și metodele mecanicii ondulatorii. La sfârșitul capitolului se consideră interacțiunea mișcărilor de vibrație și rotație și se descriu spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor biatomice. Toate exemplele se referă la starea gazoasă, la presiuni suficient de mici pentru a se putea considera mișcările de rotație și vibrație libere de influențe exterioare (datorite vecinătății celorlalte molecule).

1. Rotația moleculelor biatomice

distanța dintre atomi

a. **Rotatorul rigid.** Cel mai simplu model de moleculă biatomică îl constituie modelul de *halteră*, în care cei doi atomi sînt considerați ca puncte materiale de masă m_1 și m_2 unite printr-o axă rigidă, lipsită de greutate (fig. 1.3). Neglijarea dimensiunilor atomice este justificată de raza extrem de mică (circa 10^{-12} cm) a nucleelor în care se concentrează practic toată masa atomului, distanța interatomică fiind de aproximativ 10 000 de ori mai mare (circa 10^{-8} cm). Eroarea impusă de condiția de rigiditate este și ea, foarte mică. Un astfel de sistem poate să se rotească în jurul a trei axe de coordonate perpendiculare între ele, a căror origine se află în centrul de greutate comun maselor m_1 și m_2 . Momentul de inerție în jurul axei internucleare este

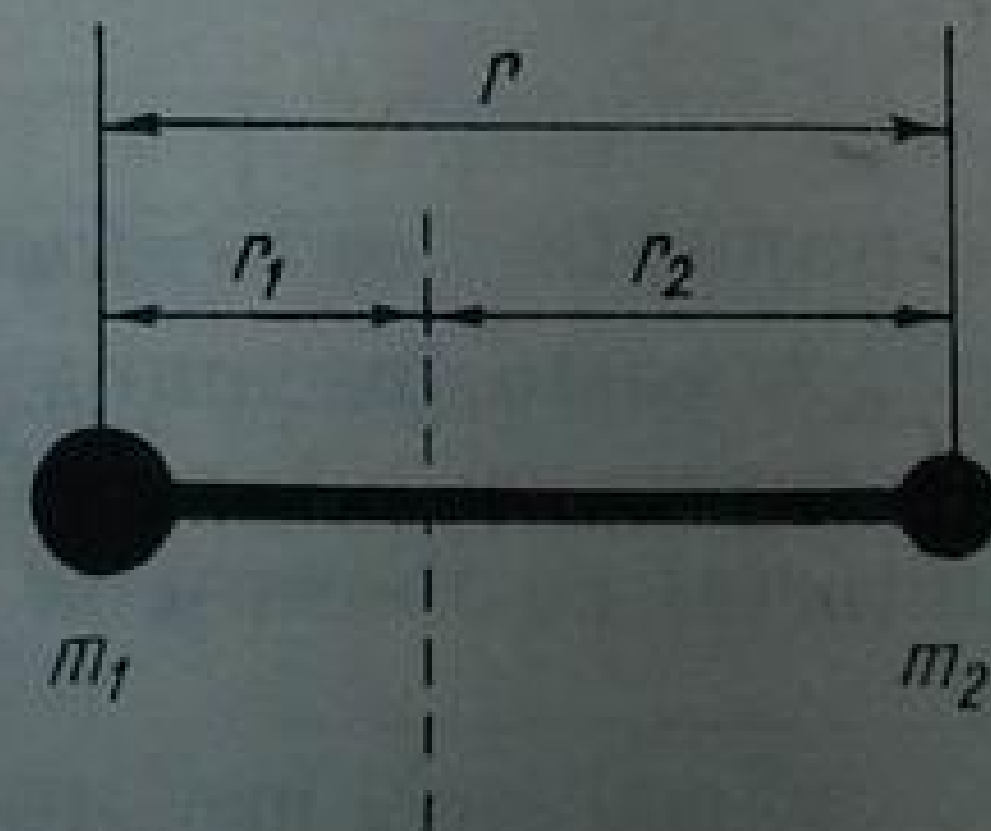


Fig. 1. 3. Rotatorul rigid.

practic nul¹ și rotația respectivă nu se manifestă în nici un fel. Momentele de inerție din jurul celorlalte două axe fiind egale, este suficient să se ia în considerație rotația în jurul uneia dintre ele. În mecanica clasică energia de rotație, egală cu energia cinetică a sistemului astfel considerat, este dată de relația:

$$E_{rot} = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2}, \quad (1.14)$$

în care vitezele v_1 și v_2 sînt determinate de razele de rotație și de viteza unghiulară ω :

$$v_1 = r_1 \omega; \quad v_2 = r_2 \omega$$

(viteza unghiulară ω este legată de frecvența de rotație ν_{rot} prin relația: $\omega = 2\pi\nu_{rot}$). Introducînd în relația (1.14) valorile din (1.15) se obține:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \omega^2 (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2). \quad (1.16)$$

Deoarece suma dintre paranteze reprezintă momentul de inerție I în jurul axei:

$$I = \sum m_i r_i^2, \quad (1.17)$$

relația (1.16) se poate scrie sub forma

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2. \quad (1.18)$$

Știind că

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r; \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \text{ și } r_1 + r_2 = r, \quad (1.19)$$

expresia momentului de inerție poate fi scrisă sub forma:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (1.20)$$

sau

$$I = \mu r^2 \quad (1.21)$$

unde expresia

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.22)$$

se numește *masa redusă* a sistemului de mase m_1 și m_2 .

Aceasta înseamnă că în locul rotației sistemului de două puncte materiale cu mase m_1 și m_2 (fig. 1.4, a), se poate considera rotația unui singur punct material cu masa μ la distanța r de o axă fixă (fig. 1.4, b).

¹ Din cauza diametrului extrem de mic al nucleelor atomice, masele pot fi considerate ca fiind la distanță practic nulă de axa de rotație respectivă.

Acest sistem, echivalent cu cel menționat, poartă denumirea de *rotator rigid simplu*.

b. **Nivelele de energie și spectrul rotatorului rigid simplu.** În cazul rotatorului rigid simplu, ecuația lui Schrödinger este de forma¹:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0. \quad (I.23)$$

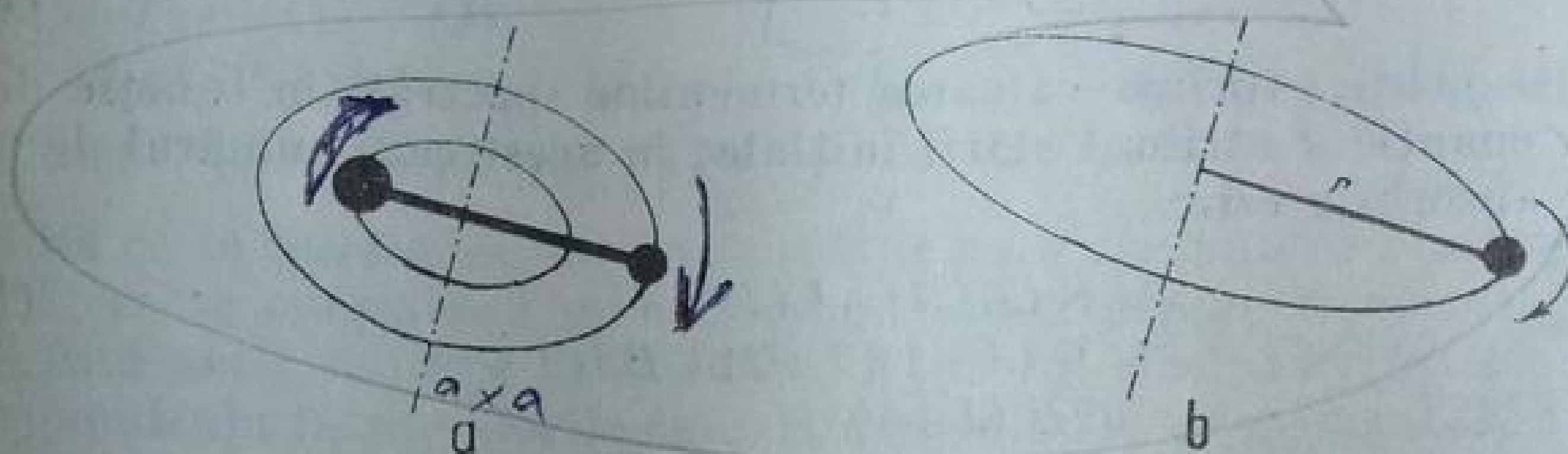


Fig. 1. 4. Rotația unui sistem rigid:

a — sistem de două puncte materiale; b — rotator rigid simplu.

Valorile proprii (v.p. 28) ale acestei ecuații² sînt date de relația:

$$E_{rot} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (I.24)$$

în care J , numărul cuantic de rotație, poate lua numai valorile întregi 0, 1, 2, ...

Reiese deci că stările de energie ale rotatorului rigid formează o succesiune de nivele discrete; energia acestor nivele este proporțională cu pătratul lui J (fig. 1.5, a).

Conform relației (I.2), numărul de undă al radiației absorbite în timpul unei tranziții de rotație este dat de diferența termenilor spectrali corespunzători celor două nivele de energie între care s-a produs saltul cuantic.

Utilizînd valoarea energiei din relația (I.24) se obține, pentru *termenul spectral de rotație*, expresia:

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1). \quad (I.25)$$

Notînd:

$$\frac{h}{8\pi^2 c I} = B \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (I.26)$$

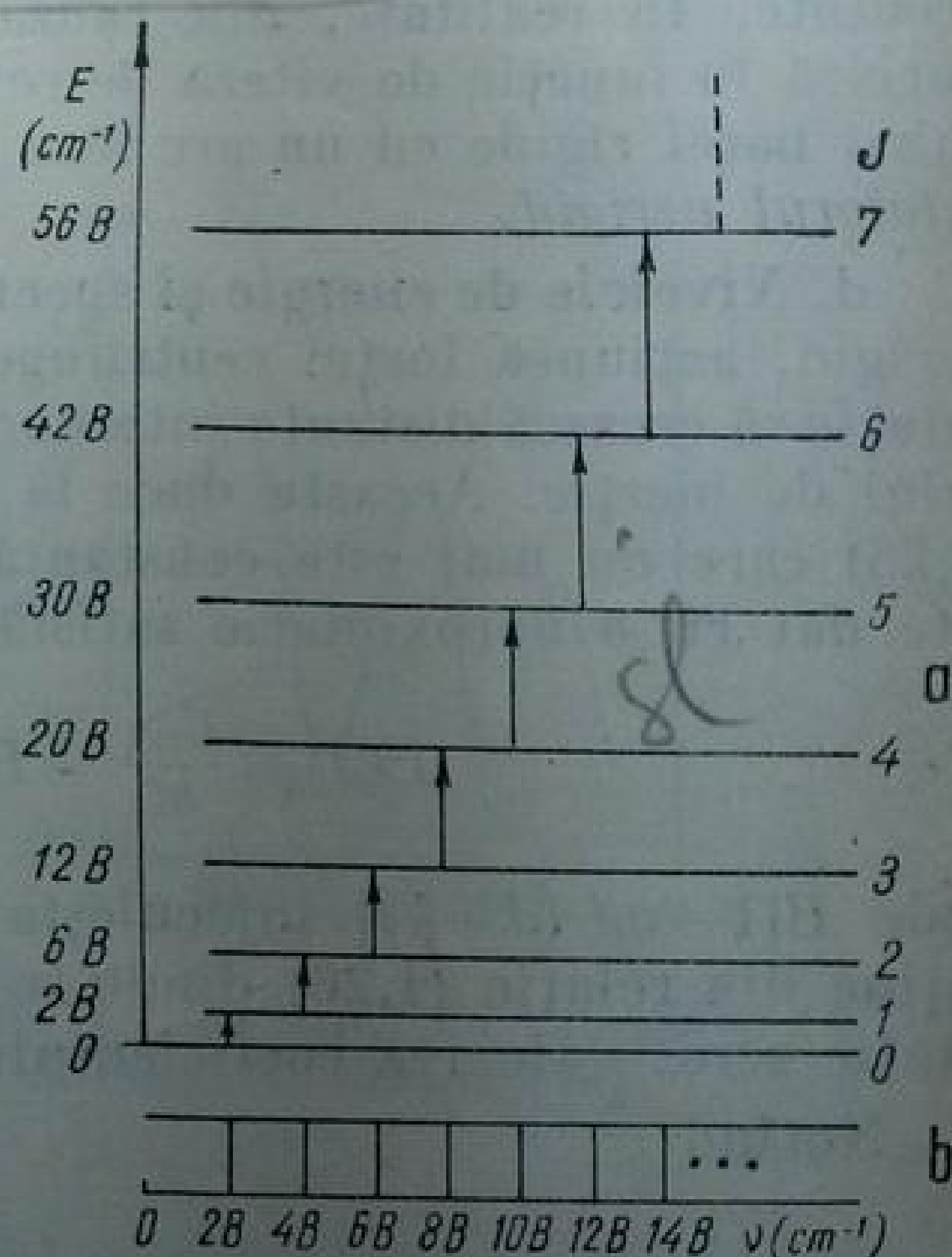


Fig. 1.5. Nivelele de energie și tranzițiile rotatorului rigid (a) și spectrul infraroșu (b).

¹ Ecuația (I.8) în care m se înlocuiește cu μ (masa redusă) și $V=0$ (deoarece energia potențială a rotatorului rigid este zero).

² Pentru modul de rezolvare a ecuației Schrödinger v. citatele [11—14].

expresia (1.25) devine:

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (1.25 \text{ a})$$

B se numește *constantă de rotație* și are valoarea $(27,986/I) 10^{-40} [\text{cm}^{-1}]$.

Regula de selecție pentru rotație arată că sînt permise numai tranzițiile în care numărul cuantic variază cu o unitate:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (1.27)$$

Prin urmare se poate exprima valoarea termenilor spectrali în funcție de un singur număr cuantic J atribuit stării inițiale; în acest caz, numărul de undă al radiațiilor absorbite este:

$$\begin{aligned} \nu &= F(J+1) - F(J) \\ &= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \\ &= 2B(J+1) \end{aligned} \quad (1.28)$$

unde $J=0,1,2,3,\dots$

Din relația (1.28) reiese că *spectrul rotatorului rigid simplu* este constituit dintr-o serie de linii caracterizate prin diferența constantă $2B$ dintre ele; prima linie este situată în poziția $\nu=2B$, (fig. 1.5, b) și corespunde trecerii de la viteza de rotație zero, la prima stare de rotație permisă.

c. **Rotatorul nerigid.** Rotatorul rigid nu poate fi considerat un model perfect al moleculei biatomice în timpul rotației sale în jurul centrului de greutate. În realitate, din cauza forței centrifuge, distanța internucleară variază în funcție de viteza de rotație. Acest fapt sugerează necesitatea înlocuirii barei rigide cu un arc fără greutate, obținîndu-se astfel un nou model, *rotatorul nerigid*.

d. **Nivelele de energie și spectrul rotatorului nerigid.** În cazul rotatorului nerigid, acțiunea forței centrifuge face ca pe măsură ce crește frecvența de rotație să crească distanța internucleară și, o dată cu aceasta, valoarea momentului de inerție. Aceasta duce la micșorarea corespunzătoare a valorii lui B (1.26) care nu mai este constantă. Termenul spectral al rotatorului nerigid este dat cu o aproximație satisfăcătoare de relația:

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B[1 - uJ(J+1)]J(J+1), \quad (1.29)$$

unde $B[1 - uJ(J+1)]$ înlocuiește pe B din relația (1.25). Constanta B se obține din relația (1.26) dîndu-se lui I valoarea corespunzătoare energiei de rotație zero; valoarea coeficientului u este mult mai mică decît 1.

Notînd

$$uB = D_{cf},$$

termenul spectral de rotație al rotatorului nerigid este:

$$F(J) = BJ(J+1) - D_{cf}J^2(J+1)^2. \quad (1.31)$$

Pentru valori nu prea mari ale lui J , influența factorului centrifugal D_{cf} este foarte mică. În fig. 1.6 sînt comparate nivelele de energie ale rotatorului nerigid (linia continuă), obținute pentru valori exagerate ale lui D_{cf} , cu nivelele

de energie ale rotatorului rigid (linia întreruptă). Chiar în acest caz, pentru valori ale lui J mai mici decât 6 influența factorului centrifugal D_{cf} este atât de mică încât nu mai poate fi redată în desen.

Regula de selecție $\Delta J = \pm 1$ este aplicabilă și în cazul rotatorului nerigid; în consecință, numărul de undă al radiațiilor absorbite de rotatorul nerigid este dat de diferența termenilor spectrali învecinați:

$$\begin{aligned} \nu &= F(J+1) - F(J) \\ &= B(J+1)(J+2) - D_{cf}(J+1)^2(J+2)^2 - BJ(J+1) + D_{cf}J^2(J+1)^2 \\ &= 2B(J+1) - 4D_{cf}(J+1)^3. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Rezultă că în *spectrul infraroșu de rotație pură* distanța dintre linii nu este constantă; ea se micșorează pe măsură ce numărul cuantic de rotație crește. D_{cf} fiind însă mult mai mic decât B ($D_{cf} < 10^{-4}B$), efectul acesta este foarte redus. Corespondența între valorile calculate și valorile experimentale arată că modelul rotatorului nerigid este foarte potrivit pentru interpretarea spectrelor obținute în infraroșul îndepărtat. Din spectrele observate se pot obține date importante: cu ajutorul lui B (v.p. 33) se calculează momentul de inerție I (I.26) și distanța internucleară (I.21); constanta de rotație D_{cf} este o măsură a influenței exercitate de forța centrifugă și poate servi la stabilirea aproximativă a frecvenței de vibrație a moleculei (v.p. 43).

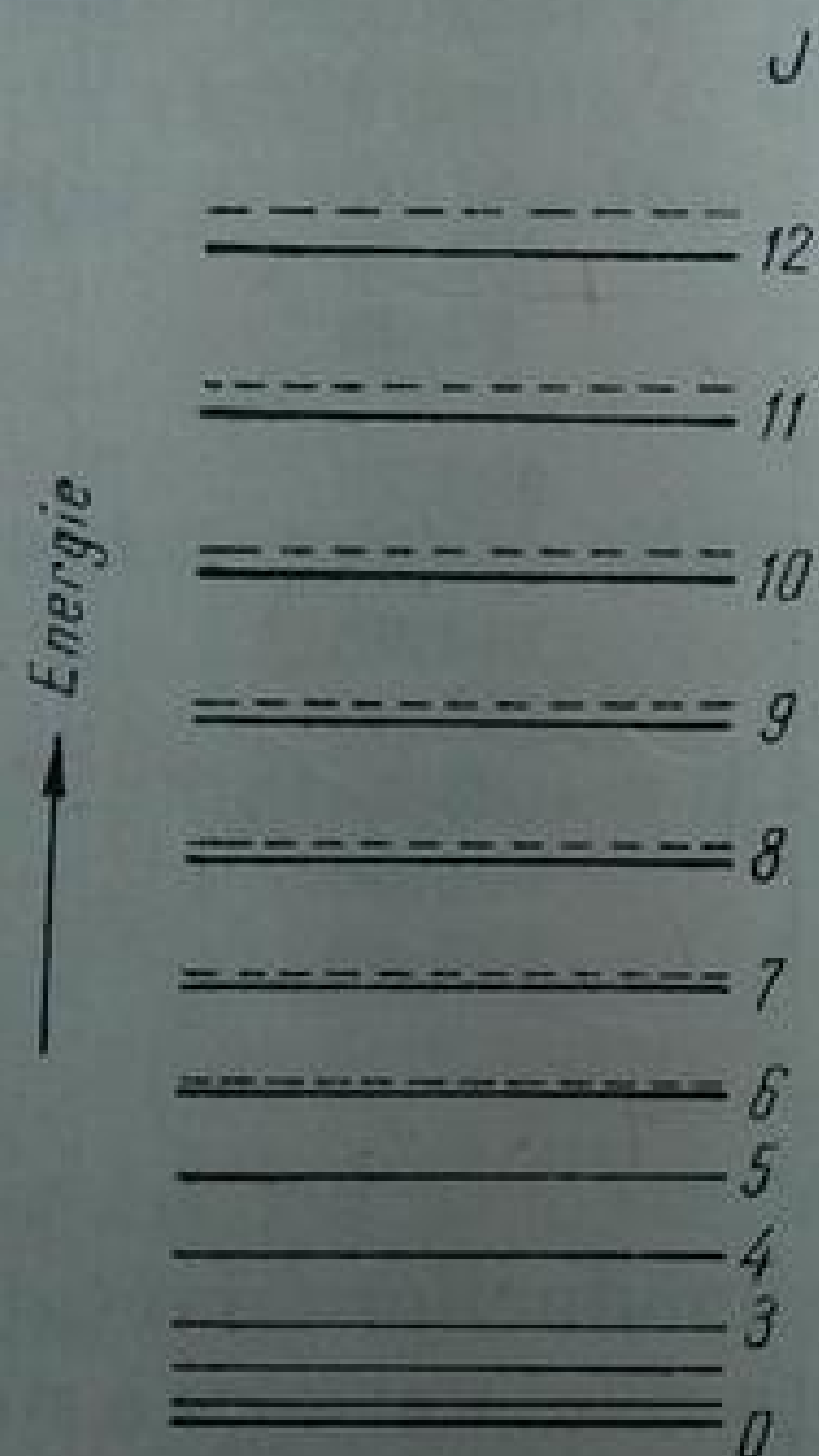


Fig. 1.6. Nivelele de energie ale rotatorului nerigid (după Herzberg [1a]).

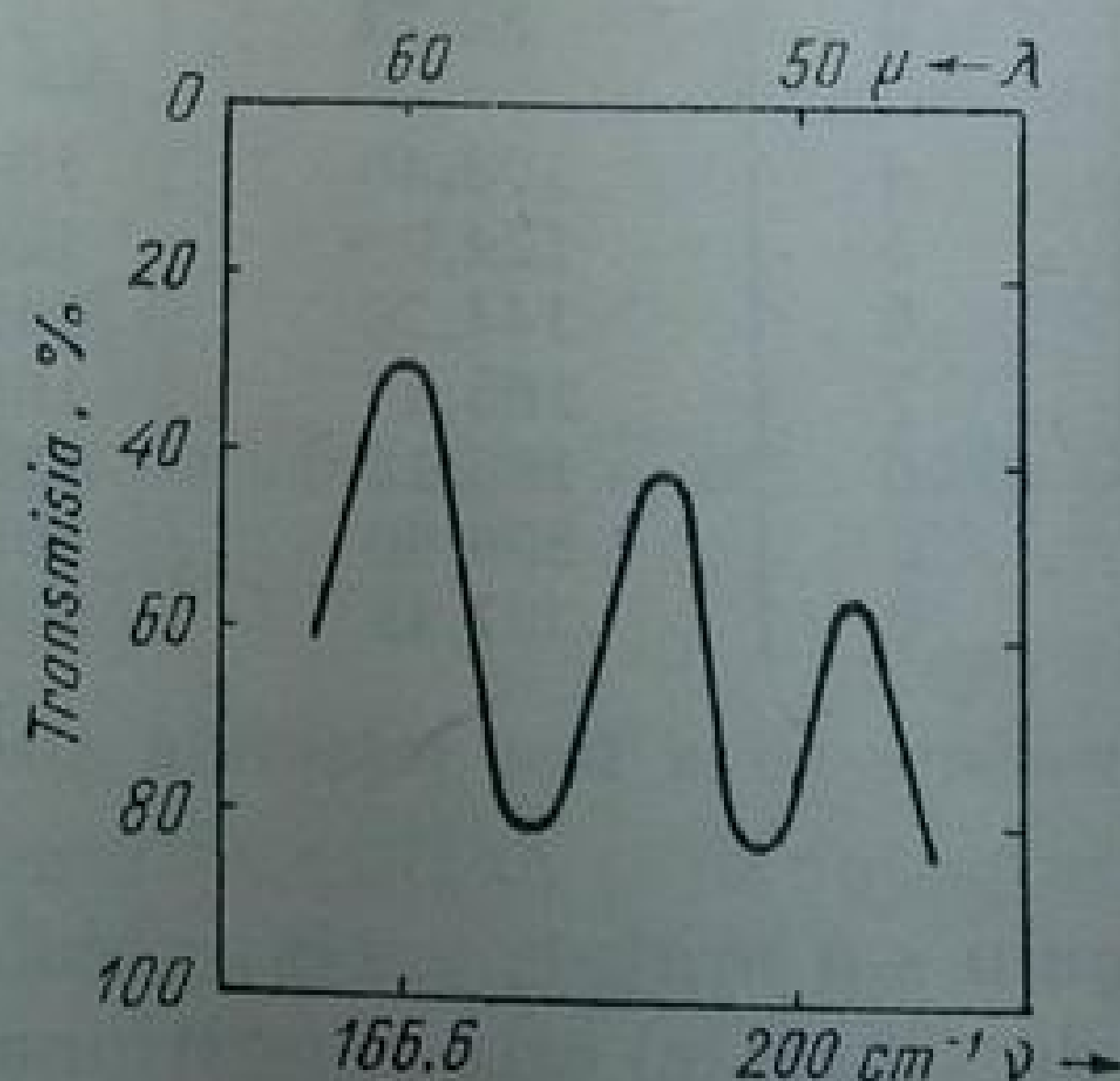


Fig. 1.7. Spectrul de rotație al acidului clorhidric [1a].

Pe această cale s-au obținut din spectrul de rotație al acidului clorhidric (fig. 1.7 și tabela I.1) următoarele date:

$$\begin{aligned} \longrightarrow \quad B &= 10,34 \text{ cm}^{-1} \text{ (distanța între două linii, } 2B = 20,68 \text{ cm}^{-1}) \\ D_{cf} &= 0,0004 \text{ cm}^{-1} \\ I &= 2,71 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \\ r &= 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm } (\mu = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ g}). \end{aligned}$$

Rezultatele experimentale au condus întâi la stabilirea unor formule empirice; cea mai simplă dintre acestea:

$$\nu = f_0 m, \quad (1.28 a)$$

este comparabilă cu (1.28): $2B$ corespunde lui f_0 (o constantă caracteristică gazului), iar $(J+1)$ corespunde numărului întreg m . Diferențele sistematice dintre frecvențele calculate și cele observate sînt și mai mici dacă se adaugă la (1.28 a) un termen cubic obținîndu-se o ecuație comparabilă cu (1.32):

$$\nu = f_0 m - g m^3, \quad (1.32 a)$$

în care factorul g este mult mai mic decît f_0 (v. tabela I.1). Valorile lui r și I date mai sus corespund celor obținute prin alte metode fizice (măsurarea viscozității gazului și determinări cristalografice).

Tabela I.1

Frecvențe de rotație ale moleculei HCl [1a]

$m = J + 1$	J (inițial)	ν_{calc} (I.28a) ($f_0 = 20,68$)	ν_{obs} cm^{-1}	$\Delta \nu_{obs}$ cm^{-1}	ν_{calc} (I.32a) ($f_0 = 20,79$) ($g = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$)	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (I.32a)
1	0	20,68			20,79	
2	1	41,36			41,57	
3	2	62,04			62,33	
4	3	82,72	83,03		83,06	-0,03
				21,1		
5	4	103,40	104,1*		103,75	+0,35
6	5	124,08	124,30	20,2	124,39	-0,09
7	6	144,76	145,03	20,73	144,98	+0,05
8	7	165,44	165,51	20,48	165,50	+0,01
9	8	186,12	185,86	20,35	185,94	-0,08
10	9	206,80	206,38	20,52	206,30	+0,08
11	10	227,48	226,50	20,12	226,55	-0,05

*Această valoare nu a fost măsurată exact.

Așa cum s-a arătat, activitatea în infraroșu a modurilor de rotație pură (ca și a celor de vibrație) este condiționată de existența unei variații a momentului electric; evident, în cazul moleculelor biatomice condiția este îndeplinită numai de către moleculele heteroatomice, care au un moment electric permanent. Moleculele biatomice homeopolare (H_2 , O_2 , N_2 etc.), nu absorb în infraroșu¹.

¹ Experiențe recente au arătat că perturbarea simetriei acestor molecule sub influența unei variații a momentului electric, ci de produsul dintre polarizabilitatea moleculei și intensitatea câmpului inductant: acest produs se numește *moment indus*. Dependența fenomenului de polarizabilitatea moleculei face ca în absorbția indusă să se aplice regulile de selecție ale efectului Raman. Spectrele de absorbție indusă ale moleculelor de hidrogen, oxigen și azot au fost obținute atât în stare gazoasă la presiuni înalte cît și în fază condensată. În ambele cazuri, ciocnirile intermoleculare conduc la crearea unor câmpuri suficient de intense (circa 10^5 V/cm) pentru realizarea absorbției induse.

2. Vibrația moleculelor biatomice

Pentru studierea mișcărilor de vibrație ale moleculei biatomice se păstrează modelul de halteră în care cei doi atomi sînt uniți între ei printr-un arc lipsit de masă și se consideră numai mișcările oscilatorii executate de atomi sub influența forței arcului care îi unește. Aceste mișcări au loc periodic de o parte și de alta a unor poziții de echilibru, de-a lungul axei internucleare.

a. **Oscilatorul armonic.** Ca și în cazul rotatorului rigid, sistemul menționat (fig. I.8, a) poate fi redus la sistemul simplu al unei singure mase punctiforme care oscilează periodic de o parte și de alta a poziției de echilibru (fig. I.8, b). Dacă forța care tinde să readucă mobilul în poziția de echilibru este proporțională cu elongația x :

$$F = -kx, \quad (I.33)$$

sistemul poartă denumirea de *oscilator armonic*. Factorul de proporționalitate k se numește *constantă de forță*.

Relația (I.33) poate fi scrisă sub forma unei ecuații diferențiale prin înlocuirea forței F cu produsul dintre masă și accelerație:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx. \quad (I.34)$$

Soluția acestei ecuații este:

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu'_v t), \quad (I.35)$$

unde x_0 este amplitudinea mișcării; frecvența de vibrație ν'_v este dată de relația:

$$\nu'_v = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}. \quad (I.36)$$

Energia potențială V a oscilatorului armonic se obține prin integrarea expresiei lucrului mecanic elementar al forței din relația (I.33):

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 m \nu'^2_v x^2. \quad (I.37)$$

Fiind o funcție de gradul doi în raport cu x , energia potențială a oscilatorului armonic este reprezentată de o parabolă cu concavitatea în direcția valorilor pozitive a axei energiilor. Vîrful parabolei (energia potențială minimă) corespunde poziției de echilibru r_e (fig. I.9).

În cazul celor doi atomi ai moleculei, forțele elastice reciproce care acționează în momentul îndepărtării lor din poziția de echilibru pot fi considerate proporționale cu modificarea distanței interatomice:

$$m_1 \frac{d^2r_1}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (I.38 a)$$

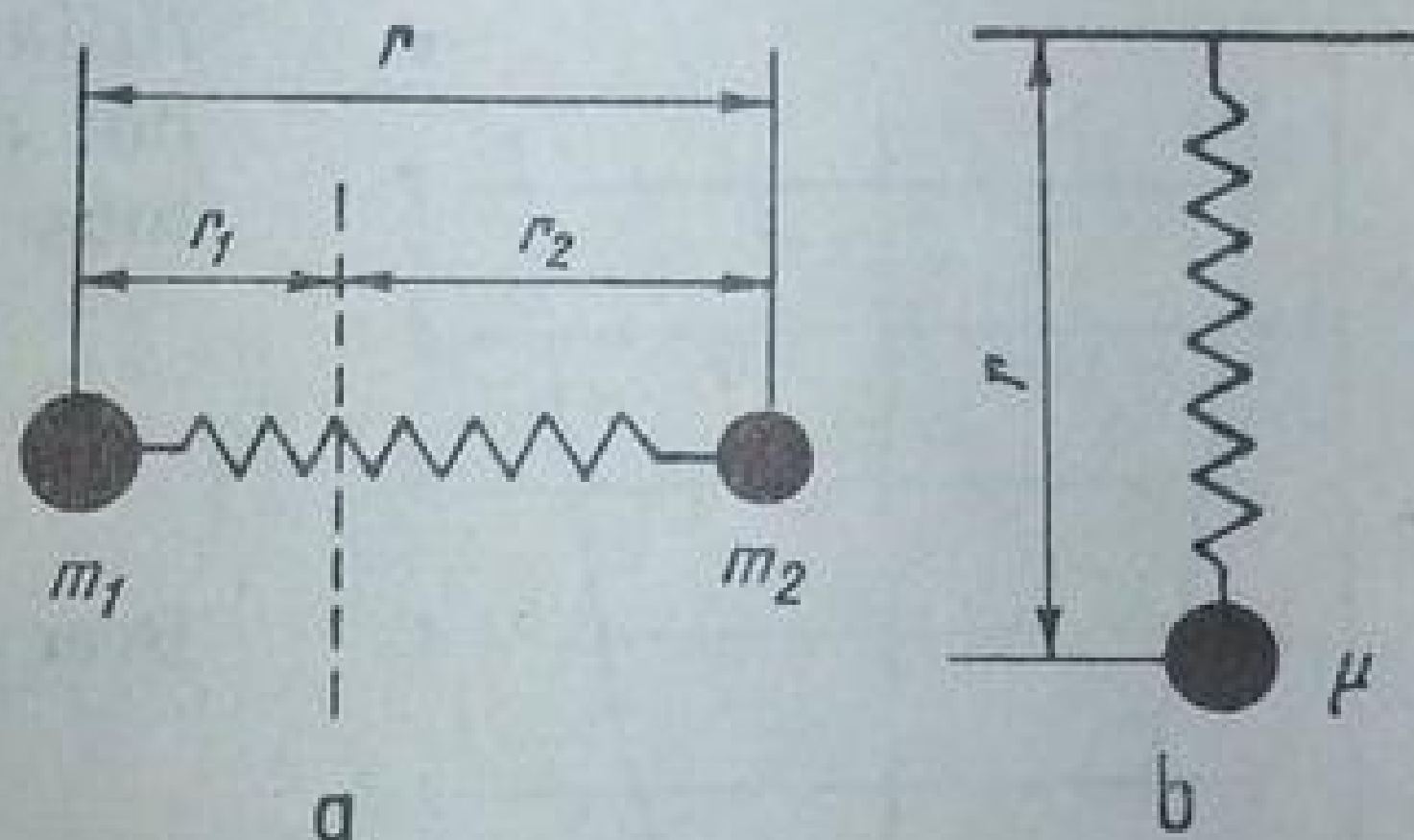


Fig. I. 8. Oscilatorul armonic.

și

(I.38 b)

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_e),$$

unde r_1 și r_2 sînt distanțele celor doi atomi față de centrul de greutate al moleculei, r este distanța interatomică și r_e — distanța de echilibru; în fig. I.8 $r = r_e$. Din ecuațiile (I.38 a) și (I.38 b) se obține, ținînd seamă de relațiile (I.19) și (I.22), ecuația *oscilatorului armonic liniar* care reprezintă reducerea vibrației celor doi atomi ai moleculei la vibrația unei singure mase punctiforme μ :

$$\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e). \quad (I.38)$$

Frecvența de vibrație a moleculei este deci:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (I.39)$$

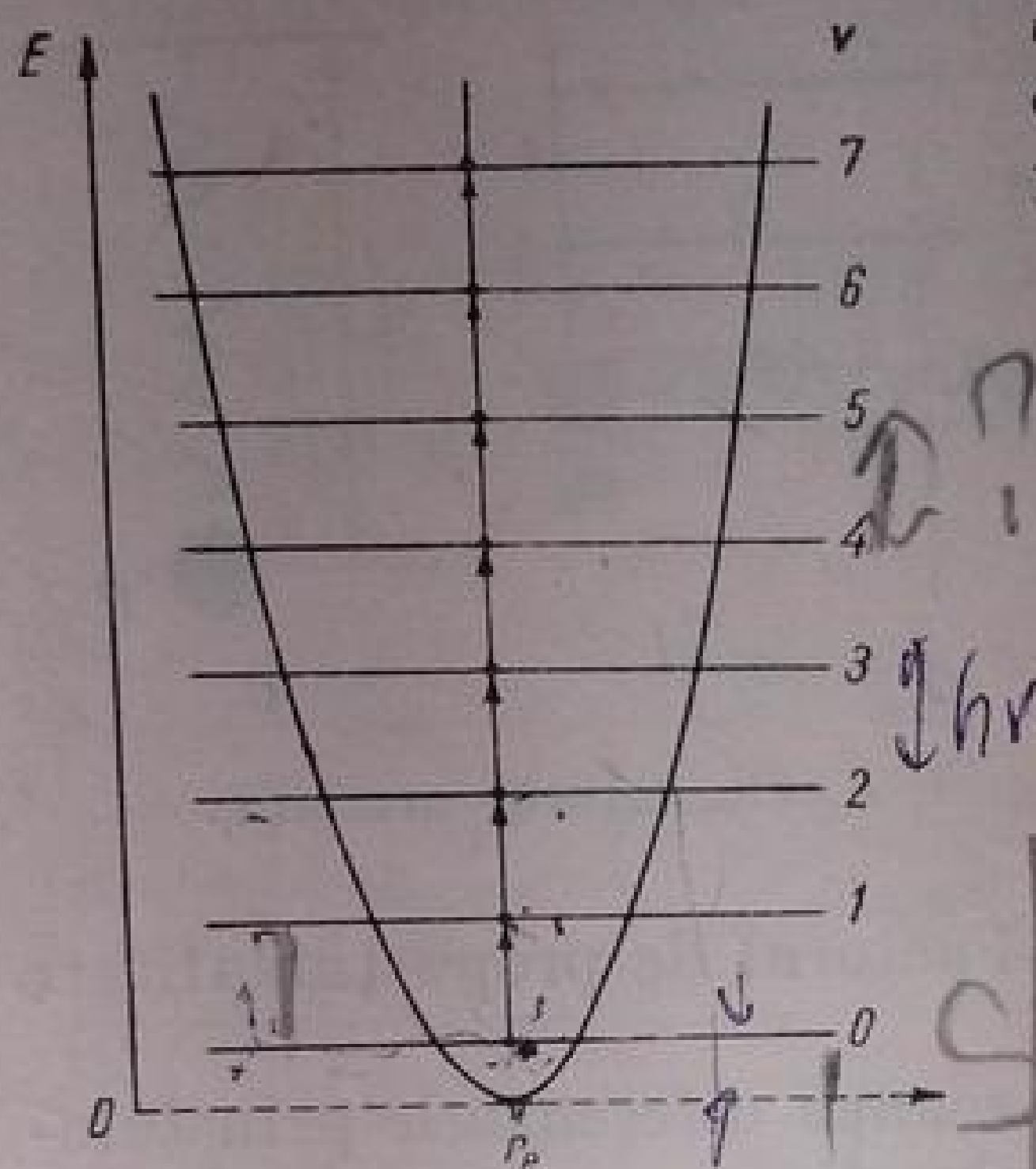


Fig. I.9. Curba energiei potențiale, nivelele de energie și tranzițiile oscilatorului armonic. Abscisa corespunzătoare parabolei reprezintă deplasarea față de poziția de echilibru r .

Așadar, după legile mecanicii clasice, o moleculă biatomică poate vibra cu o singură frecvență determinată de constanta de forță și de masa redusă a celor doi atomi, indiferent de amplitudine, cu condiția respectării relației (I.33). Determinarea constantei de forță constituie unul din scopurile principale în cercetarea spectroscopică fundamentală, deoarece ea descrie comportarea forțelor de legătură interatomice.

b. Nivelele de energie și spectrul oscilatorului armonic. În teoria clasică amplitudinea și, o dată cu aceasta, energia vibrației poate lua orice valori. În mecanica ondulatorie, ecuația lui Schrödinger pentru descrierea mișcării oscilatorului armonic liniar are forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0. \quad (I.40)$$

Valorile proprii (v.p. 28) obținute din această ecuație sînt date de relația

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (I.41)$$

unde v , *numărul cuantic de vibrație*, poate lua numai valorile întregi 0, 1, 2, ... Rezultă că oscilatorul armonic nu poate avea decît anumite *nivele de energie*, în funcție de valoarea numărului cuantic v . Diferența de energie între două nivele energetice ale oscilatorului armonic sînt echidistante.

Chiar la cel mai scăzut nivel ($v=0$) energia sistemului este, spre deosebire de cazul rotației, diferită de zero: $E(0)=\frac{1}{2}h\nu'_v$. Această energie constituie *energia punctului zero*; uneori, starea cuantică $v=0$ este impropriu denumită *stare lipsită de vibrație*.

Împărțind valoarea energiei cu hc (v. p. 26) se obține valoarea *termenului spectral al oscilatorului armonic*:

$$G(v)=\frac{E(v)}{hc}=\frac{\nu'_v}{c}\left(v+\frac{1}{2}\right). \quad (1.42)$$

Adoptînd notația obișnuită

$$\frac{\nu'_v}{c}=\omega \quad (1.43)$$

se obține:

$$G(v)=\omega\left(v+\frac{1}{2}\right), \quad (1.44)$$

unde ω este numărul de undă corespunzător frecvenței din relația (1.36) dată de mecanica clasică.

Regula de selecție pentru numărul cuantic de vibrație al oscilatorului armonic este:

$$\Delta v=\pm 1. \quad (1.45)$$

Numărul de undă al radiației absorbite este așa dar:

$$\nu=G(v+1)-G(v)=\omega\left(v+\frac{3}{2}\right)-\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)=\omega. \quad (1.46)$$

Aceasta demonstrează că interacțiunea radiație-substanță este condiționată de egalitatea dintre frecvența radiației și frecvența vibrației moleculare. Cu alte cuvinte, frecvența variației cîmpului electric \vec{E} trebuie să fie egală cu frecvența variației momentului electric. Rezultatul absorbției energiei radiante este creșterea amplitudinii vibrației moleculare. Indiferent între ce nivele are loc tranziția, mărimea cuantelor absorbite rămîne aceeași (fig. 1.9).

Spectrul de vibrație al unei molecule biatomice, considerată ca oscilator armonic, conține deci o singură bandă intensă în infraroșul apropiat sau mijlociu, spre deosebire de spectrul de rotație, alcătuit din mai multe linii aproape echidistante.

c. Oscilatorul anarmonic. Comportarea reală a unei molecule nu corespunde în întregime modelului de oscilator armonic. Conform acestui model energia potențială tinde către infinit pe măsură ce distanța internucleară se mărește (fig. 1.10, curba 1). Experiența arată că există o distanță internucleară limită pentru care forța de atracție tinde să se anuleze și energia potențială devine constantă. Acestei comportări îi corespunde curba 2 din fig. 1.10.

Pe de altă parte, în spectrele infraroșii ale moleculelor biatomice se observă, în afara benzii intense corespunzătoare tranziției $\angle v=1-0$ (denumită

fundamentală) o serie de benzi suplimentare (denumite *armonice*) a căror frecvență este de aproximativ 2,3,4,... ori mai mare; acestea sînt datorite unor tranziții în care $\Delta v = 2, 3, 4, \dots$. Deși intensitatea lor este considerabil mai mică decît a fundamentalei, primele armonice pot fi puse în evidență experimental prin mărirea progresivă a stratului de gaz parcurs de radiații (pînă la cîtiva metri, la presiunea normală).

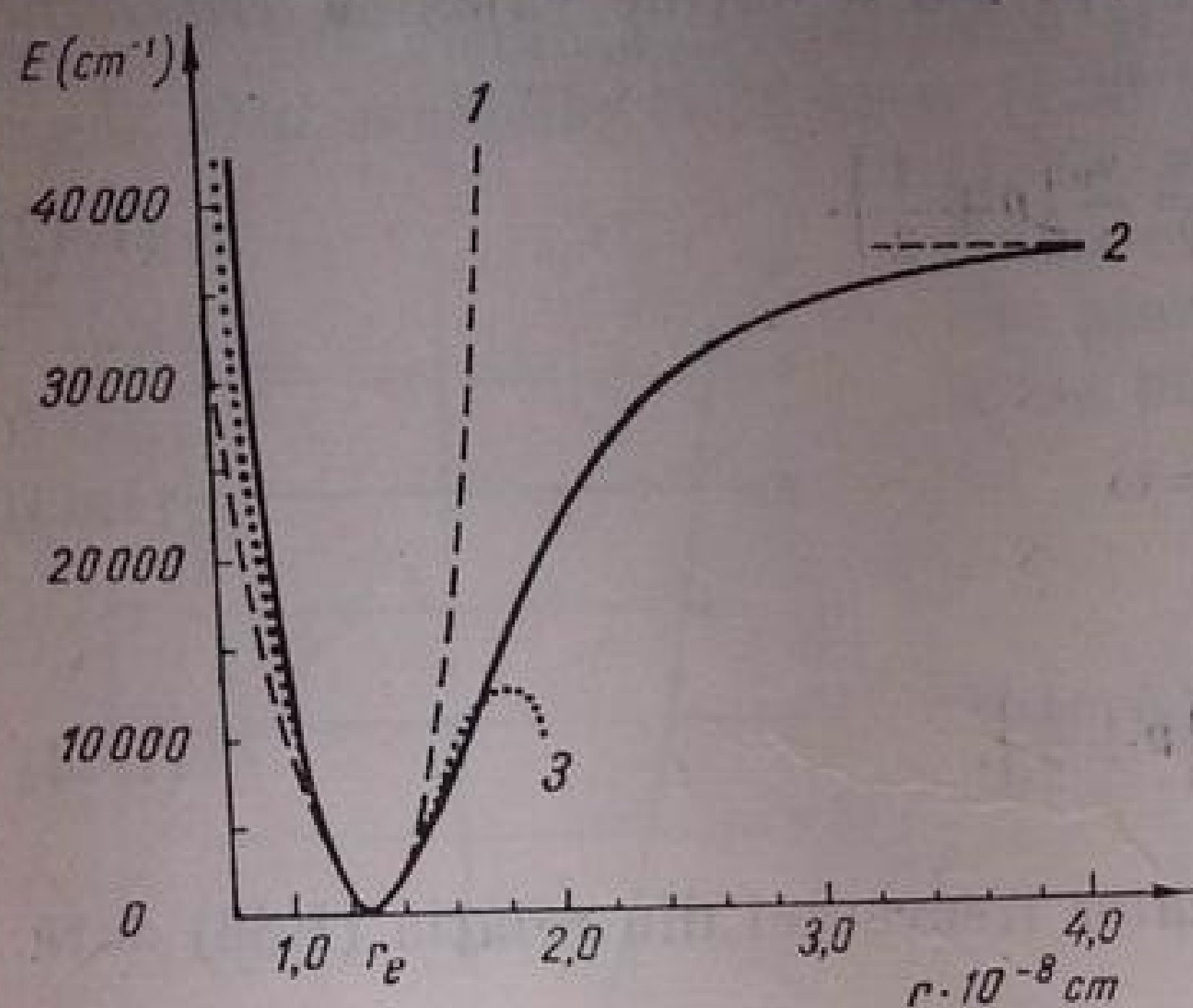


Fig. I.10. Curba energiei potențiale a oscilatorului anarmonic [1a].

În fig. I. 11 este redat schematic spectrul acidului clorhidric, arătîndu-se scăderea importantă a intensității armonicelor în raport cu intensitatea fundamentalei. Distanța între benzile succesive nu este întotdeauna constantă; ea scade ușor pe măsura creșterii frecvenței. Aceasta confirmă anarmonicitatea vibrațiilor moleculare.

Pentru curba energiei potențiale reale (3) din fig. I.10 nu există o expresie matematică definită; într-o primă aproximație se poate adăuga

funcției parabolice (I.37) a oscilatorului armonic un termen cubic obținîndu-se expresia:

$$V = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3, \quad (\text{I.47})$$

care este mult mai satisfăcătoare pentru abateri nu prea mari de la distanța de echilibru (curba 3, fig. I.10). În relația (I.47), $g \ll f$. Curba tinde către forma

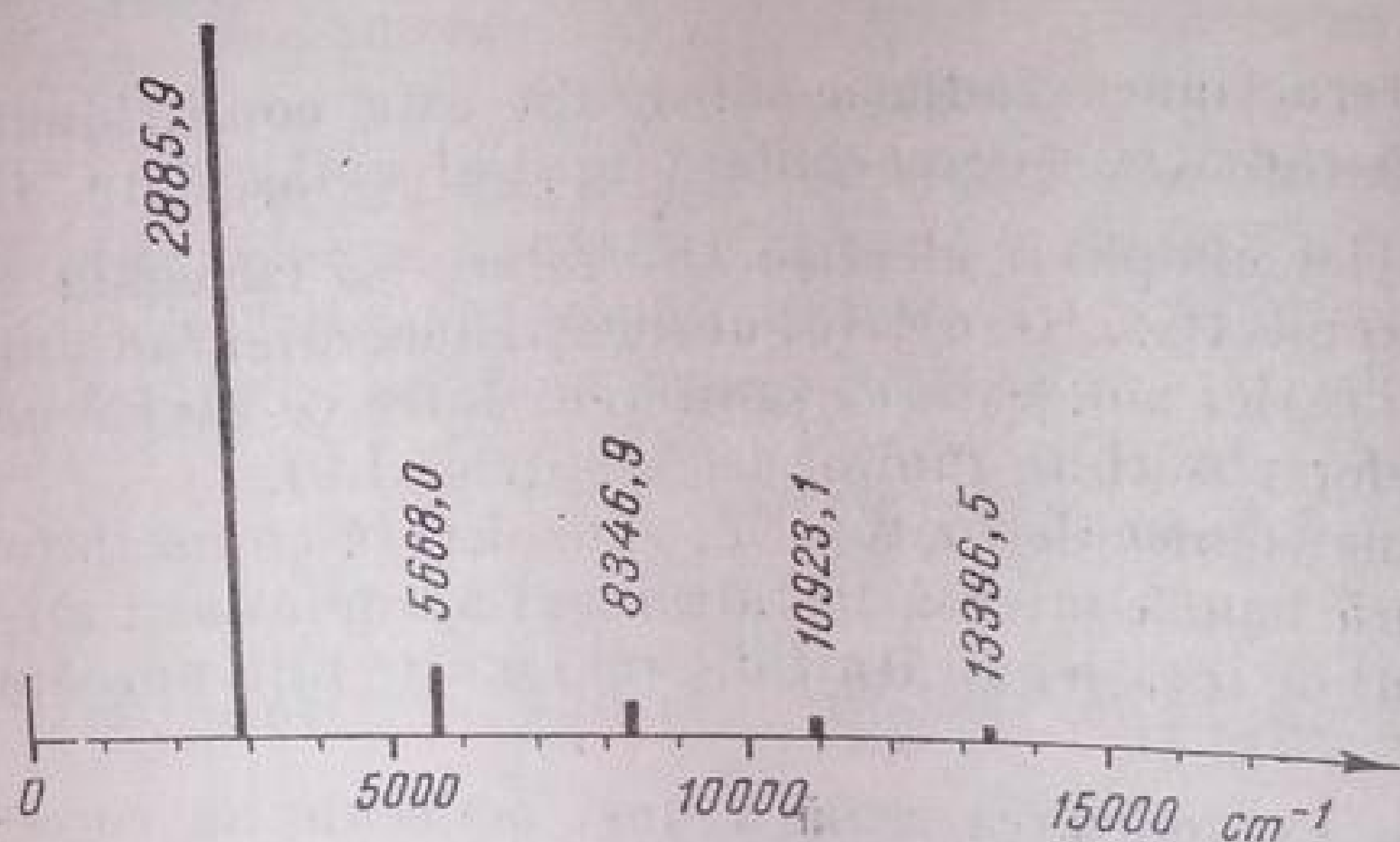


Fig. I.11. Spectrul schematic al acidului clorhidric. Intensitățile scad în realitate mult mai rapid.

2 pe măsură ce se adaugă la relația (I.47) termeni cu puteri crescînde. Un oscilator avînd energia potențială de tipul celei reprezentate prin curba 2 sau 3 poartă denumirea de *oscilator anarmonic*. Deși rămîne strict periodică, mișcarea oscilatorului anarmonic nu mai păstrează forma pur sinusoidală; ea poate fi descrisă clasic ca o suprapunere a vibrației fundamentale cu un șir de *armonice* (serie Fourier):

$$x = x_{01} \sin 2\pi\nu'_0 t + x_{02} (3 + \cos 2\pi 2\nu'_0 t) + x_{03} \sin 2\pi 3\nu'_0 t + \dots \quad (\text{I.48})$$

unde x_{01} , x_{02} , $x_{03} \dots$ sînt amplitudinile fundamentalei, ale armoniceii întîi, a doua... Cu cît anarmonicitatea este mai mică ($g \ll f$), cu atît amplitudinile armonicelor sînt mai mici ($x_{02} \ll x_{01}$ și $x_{03} \ll x_{02}$); totuși, importanța acestora

este cu atât mai mare, cu cât amplitudinea fundamentală x_{01} este mai mare (deoarece x_{02} și x_{03} sînt proporționale cu pătratul, respectiv cubul lui x_{01}).

Frecvența de vibrație este dată de relația (I.39) numai pentru amplitudini mici; ea se micșorează pe măsură ce amplitudinile x_{01} cresc.

d. **Nivelele de energie și spectrul oscilatorului anarmonic.** Valorile proprii obținute prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger în care s-a introdus energia potențială din relația (I.47) sînt date de ecuația:

$$E(v) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (I.49)$$

Termenii spectrali au forma:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (I.50)$$

Constanta $\omega_e x_e \ll \omega_e$ și $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$. Aceste constante sînt raportate la amplitudini infinit mici în jurul poziției de echilibru (e). Deoarece g este practic întotdeauna luat cu valori pozitive, $\omega_e x_e$ este întotdeauna pozitiv; $\omega_e y_e$, care poate fi negativ sau pozitiv, este aproape fără excepție neglijabil.

Din formula termenilor spectrali (I.50) rezultă că pe măsură ce numărul cuantic de vibrație v crește, diferența între nivelele de energie ale oscilatorului anarmonic scade ușor (fig. I.12, a).

Energia punctului zero ($v=0$) este:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots \quad (I.51)$$

Utilizînd notațiile internaționale:

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots$$

și raportînd nivelele de energie ale oscilatorului anarmonic la energia punctului zero (nu la energia zero reală), se obține:

$$G_0(v) = G(v) - G(0) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots \quad (I.53)$$

Regula de selecție a oscilatorului anarmonic prevede, în afara tranzițiilor în care $\Delta v = \pm 1$ (singurele permise în cazul oscilatorului armonic) și tranziții în care $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ (fig. I.12, a). Dacă toate moleculele se află în starea fundamentală ($v=0$) sînt deci posibile toate absorbțiile corespunzătoare salturilor cuantice $\Delta v = 1, 2, \dots$. Benzile respective sînt, în acest caz, caracterizate

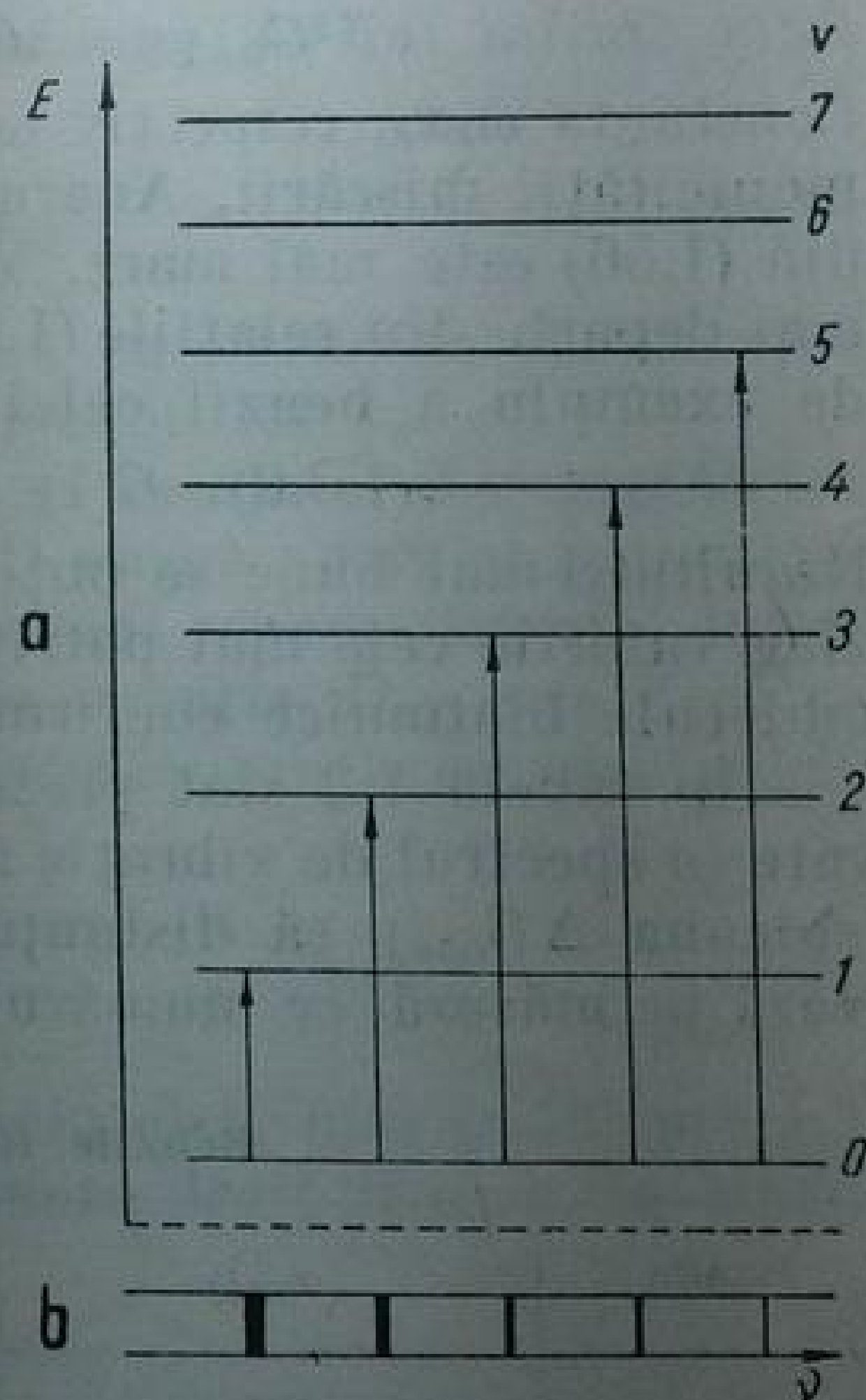


Fig. I.12. Nivele de energie ale oscilatorului anarmonic.

prin redarea numerelor cuantice ale stărilor finale și inițiale; de exemplu, banda 1—0 corespunde frecvenței fundamentale, banda 2—0 corespunde primei armonice ș.a.m.d. Datorită anarmonicității, frecvențele benzilor 2—0, 3—0, ... nu sînt exact duble, triple, ... față de frecvența benzii 1—0; diferențele sînt însă foarte mici.

Notînd cu v' numărul cuantic al stării finale, se obțin, din diferența termenilor, numerele de undă ale benzilor de absorbție din spectrul oscilatorului anarmonic (fig. I.12, b):

$$v = G(v') - G(0) = G_0(v') = \omega_0 v' - \omega_0 x_0 v'^2 + \omega_0 y_0 v'^3 + \dots \quad (I.54)$$

Frecvența benzilor de absorbție dă deci direct poziția nivelelor de energie ale oscilatorului anarmonic [compară (I.54) cu (I.53)] față de nivelul energetic cel mai scăzut ($v=0$). Neglijînd termenul cubic din relația (I.54), distanța (în cm^{-1}) între două benzi succesive este egală cu diferența dintre nivelele de energie corespunzătoare:

$$\begin{aligned} \Delta G_{v+1/2} &= G(v+1) - G(v) = G_0(v+1) - G_0(v) \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v = \omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 v. \end{aligned} \quad (I.55)$$

Dacă se efectuează mai departe diferența între valorile învecinate obținute din relația (I.55) rezultă o valoare constantă:

$$\Delta^2 G_{v+1/2} = \Delta G_{v+3/2} - \Delta G_{v+1/2} = -2\omega_e x_e = -2\omega_0 x_0. \quad (I.56)$$

Constanta $\omega_e x_e$, respectiv $\omega_0 x_0$ din relația (I.56), constituie o măsură a anarmonicității mișcării. Anarmonicitatea este cu atît mai mare cu cît diferența din (I.56) este mai mare. Valorile constantelor vibraționale ω_e și ω_0 se obțin mai departe din relațiile (I.54) și (I.55) dacă se cunoaște frecvența unei benzi, de exemplu a benzii celei mai intense (1—0):

$$v(1-0) = G(1) - G(0) = G_0(1) = \omega_e - 2\omega_e x_e = \omega_0 - \omega_0 x_0. \quad (I.57)$$

Rezultate mai bune se obțin dacă se utilizează toate benzile observate și se aleg valorile cele mai potrivite. Datele experimentale obținute în cazul unor molecule biatomice confirmă întru totul pe cele teoretice.

În tabela I.2 sînt prezentate comparativ valorile calculate și cele observate în spectrul de vibrație al acidului clorhidric. Se remarcă în această tabelă (coloana ΔG_{obs}) că distanța între două benzi succesive (în cm^{-1}) se micșorează pe măsură ce numărul cuantic crește; se verifică astfel valabilitatea

Benzile în infraroșu ale H^{35}Cl , în cm^{-1} [1a]

Tabela I.2

Banda	ν_{calc}	ν_{obs}	ΔG_{obs}	$\Delta^2 G_{obs}$
0	(0)	(0)		
1—0	2 885,7	2 885,9 ₀	2 885,9 ₀	
2—0	5 668,2	5 668,0 ₅	2 782,1 ₅	—103,7 ₅
3—0	8 347,5	8 346,9 ₈	2 678,9 ₃	—103,2 ₂
4—0	10 923,6	10 923,1 ₁	2 576,1	—102,8 ₀
5—0	13 396,5	13 396,5 ₅	2 473,4 ₄	—102,6 ₉

relației (I.55). Micșorarea distanțelor dintre benzi (coloana $\Delta^2 G_{obs}$) este practic constantă; aceasta confirmă prevederile teoretice (I.56). Din rezultatele experimentale rediate în tabela I.2 se obțin, aplicând relațiile (I.56) și I.57), următoarele valori:

$$\omega_0 x_0 = 51,60 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega_0 = 2937,50 \text{ cm}^{-1} \text{ și } \omega_e = 2989,10 \text{ cm}^{-1}.$$

Dacă se folosesc toate benzile observate, nu numai banda (1—0), se ajunge la concluzia că cele mai potrivite valori sînt identice cu cele date de formula empirică:

$$v = av - bv^2, \quad (I.58)$$

a oscilatorului anarmonic. În cazul $H^{35}Cl$, $a = 2937,30 \text{ cm}^{-1}$ și $b = 51,60 \text{ cm}^{-1}$; ω_0 are deci valoarea lui a ; $\omega_0 x_0$ este identic cu b , iar ω_e ia valoarea $2988,90 \text{ cm}^{-1}$; ω_e reprezintă frecvența de vibrație a oscilatorului anarmonic la amplitudini infinit mici, adică în vecinătatea stării cuantice $v = -\frac{1}{2}$ pentru care energia de vibrație este zero. În acest caz, constanta de forță k_e are valoarea:

$$k_e = 4\pi^2 \mu c^2 \omega_e^2. \quad (I.59)$$

Ținînd seama de (I.37) și de (I.47) în care termenul cubic poate fi neglijat, energia potențială a oscilatorului care vibrează cu amplitudini infinit mici este:

$$V_{r \rightarrow r_e} = f(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} k_e (r - r_e)^2. \quad (I.60)$$

De aici rezultă că forma cea mai corespunzătoare a parabolei în vecinătatea poziției de echilibru se obține prin folosirea valorilor lui k_e .

Frecvența de vibrație ω poate fi determinată și cu ajutorul constantelor de rotație B și D_{cf} . Cu cît ω este mai mic, cu atît curba energiei potențiale (I.37) este mai largă; aceasta înseamnă că r crește mai repede datorită influenței mai mari a forței centrifuge. Constanta de rotație D_{cf} este deci cu atît mai mare cu cît ω este mai mic. Dacă se consideră că vibrația este armonică, relația matematică între cele trei mărimi este:

$$\omega^2 = \frac{4B^3}{D_{cf}}.$$

Valoarea lui ω obținută pe această cale este, bineînțeles, mai puțin precisă, deoarece frecvența de vibrație este cu mult mai mare decît B care, la rîndul său, este mult mai mare decît D_{cf} .

3. Mișcarea de rotație-vibrație a moleculelor biatomice

a. **Rotatorul vibrator.** După descrierea separată a mișcărilor de rotație și de vibrație ale moleculei biatomice este necesar să se considere cazul real în care ambele tipuri de mișcare au loc simultan. Modelul mecanic corespunzător este *rotatorul vibrator*, care poate fi denumit în egală măsură *oscilatorul rotator*.

b. **Nivelele de energie și spectrul rotatorului vibrator.** Într-o primă aproximație se poate neglija interacțiunea dintre mișcarea de rotație și cea de vibrație; în acest caz, energia sistemului este dată de suma energiilor de

rotație (I.31) și vibrație (I.50) considerate separat. Fiecărei stări de vibrație din fig. I.12, a îi corespund o serie de stări de rotație similare cu cele din fig. I.5. Pentru o mai bună aproximație trebuie să se țină seamă de efectul produs de variația permanentă a distanței internucleare în timpul mișcării rotatorului vibrator. Într-adevăr, o dată cu modificarea distanței internucleare se modifică și mărimea momentului de inerție și, cu aceasta, valoarea constantei de rotație B . Se impune, așadar, folosirea în calcule a unei valori medii B_v a constantei de rotație în starea de vibrație dată:

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left[\frac{1}{r^2} \right] \quad (I.61)$$

unde $\left[\frac{1}{r^2} \right]$ este valoarea medie a raportului $1/r^2$. Deoarece efectul vibrației anarmonice este mărirea distanței internucleare medii, valoarea lui B_v este mai mică decât în cazul distanței de echilibru dintre atomi (I.26). Valoarea lui B_v poate fi exprimată, în raport cu numărul cuantic al stării de vibrație date prin relația:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (I.62)$$

unde $\alpha_e \ll B_e$. În mod analog se obține pentru constanta de rotație D_{cf} valoarea:

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (I.63)$$

unde $\beta_e \ll D_e$.

Introducând valorile constantelor B_v și D_v în relația (I.31) se obține valoarea termenului spectral de rotație într-o stare vibrațională dată:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (I.64)$$

Termenul T al rotatorului vibrator este, în acest caz:

$$T = G(v) + F_v(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (I.65)$$

În fig. I.13 se reprezintă nivelele de energie ale rotatorului vibrator. Pentru claritatea desenului, nivelele de rotație sînt rediate prin linii scurte. Regulile de selecție pentru tranzițiile rotaționale și vibraționale luate separat sînt aplicabile împreună în cazul rotatorului vibrator. În afară de aceasta este permis acum și $\Delta v = 0$. Notînd cu v' și J' numerele cuantice ale stărilor finale și cu v'' și J'' numerele cuantice ale stărilor inițiale, se obține următoarea expresie pentru numerele de undă ale liniilor unei benzi de rotație-vibrație:

$$\nu = T' - T'' = G(v') + F_v(J') - G(v'') - F_v(J''). \quad (I.66)$$

În cele ce urmează se va considera pentru tranziția de vibrație pură ($J' = J'' = 0$), frecvența $\nu_0 = G(v') - G(v'')$. Constanta D_v fiind foarte mică, termenii respectivi pot fi neglijăți. Expresia (I.66) devine astfel:

$$\nu = \nu_0 + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1). \quad (I.66a)$$

¹ Indicele e se referă la distanța de echilibru.

Ținând seamă de faptul că numărul cuantic de rotație nu poate varia decât cu o unitate, se pot considera tranzițiile în raport cu un singur număr cuantic J . Pentru $\Delta J = +1$ se obține deci:

$$\nu_R = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2; \quad J = 0, 1, \dots \quad (I.67)$$

iar pentru $\Delta J = -1$:

$$\nu_P = \nu_0 - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2; \quad J = 1, 2, \dots \quad (I.68)$$

Deoarece J poate lua o serie întreagă de valori rezultă că banda de rotație-vibrație este formată din două serii de linii, denumite *ramura R* și *ramura P*. Atât în nivelul vibrațional inferior cât și în cel superior valoarea cea mai mică a lui J este zero. Rezultă că seria valorilor lui J începe cu zero în ramura R și cu 1 în ramura P (fig. I.14).

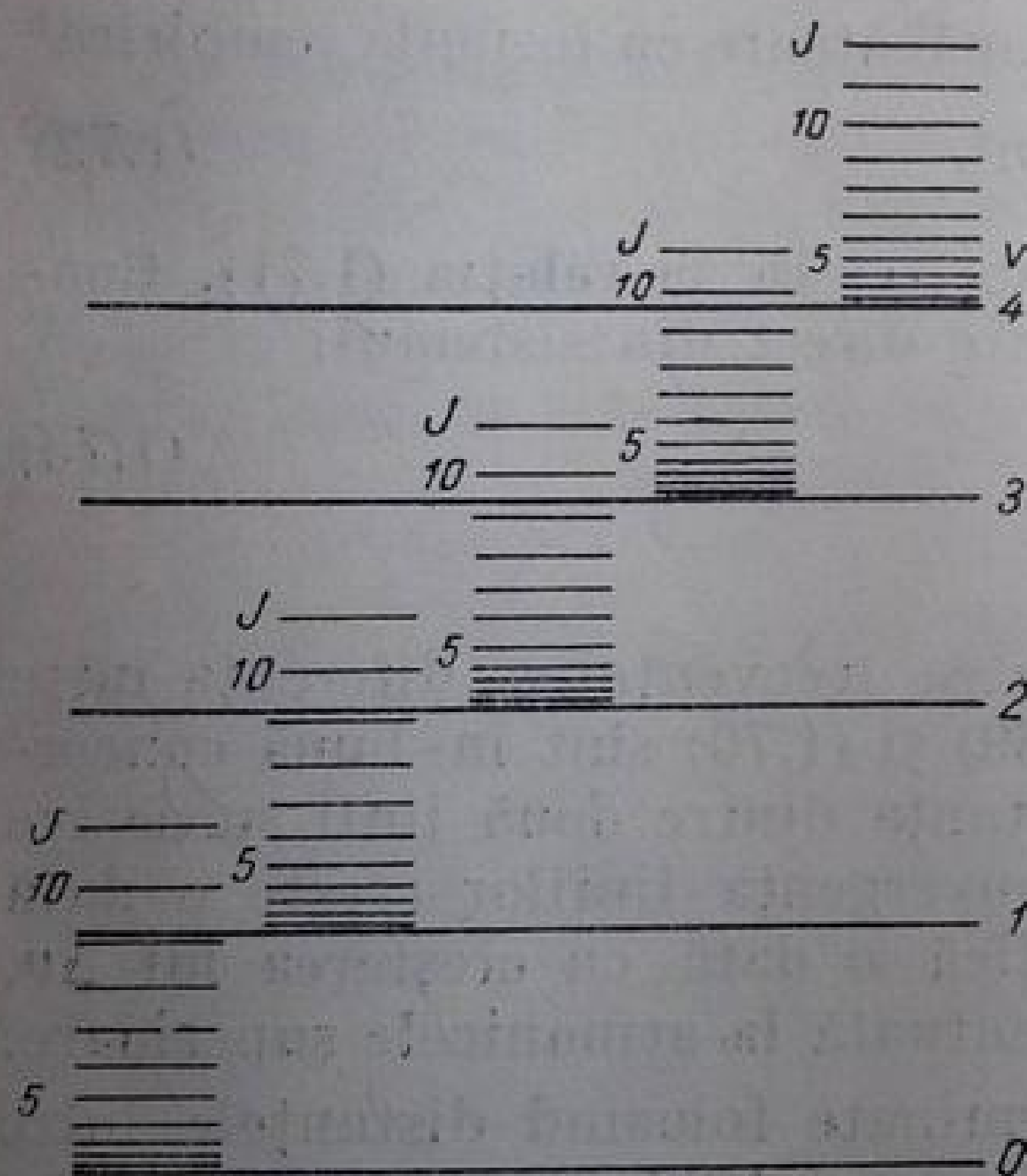


Fig. I.13. Nivele de energie ale rotatorului vibrator [1a].

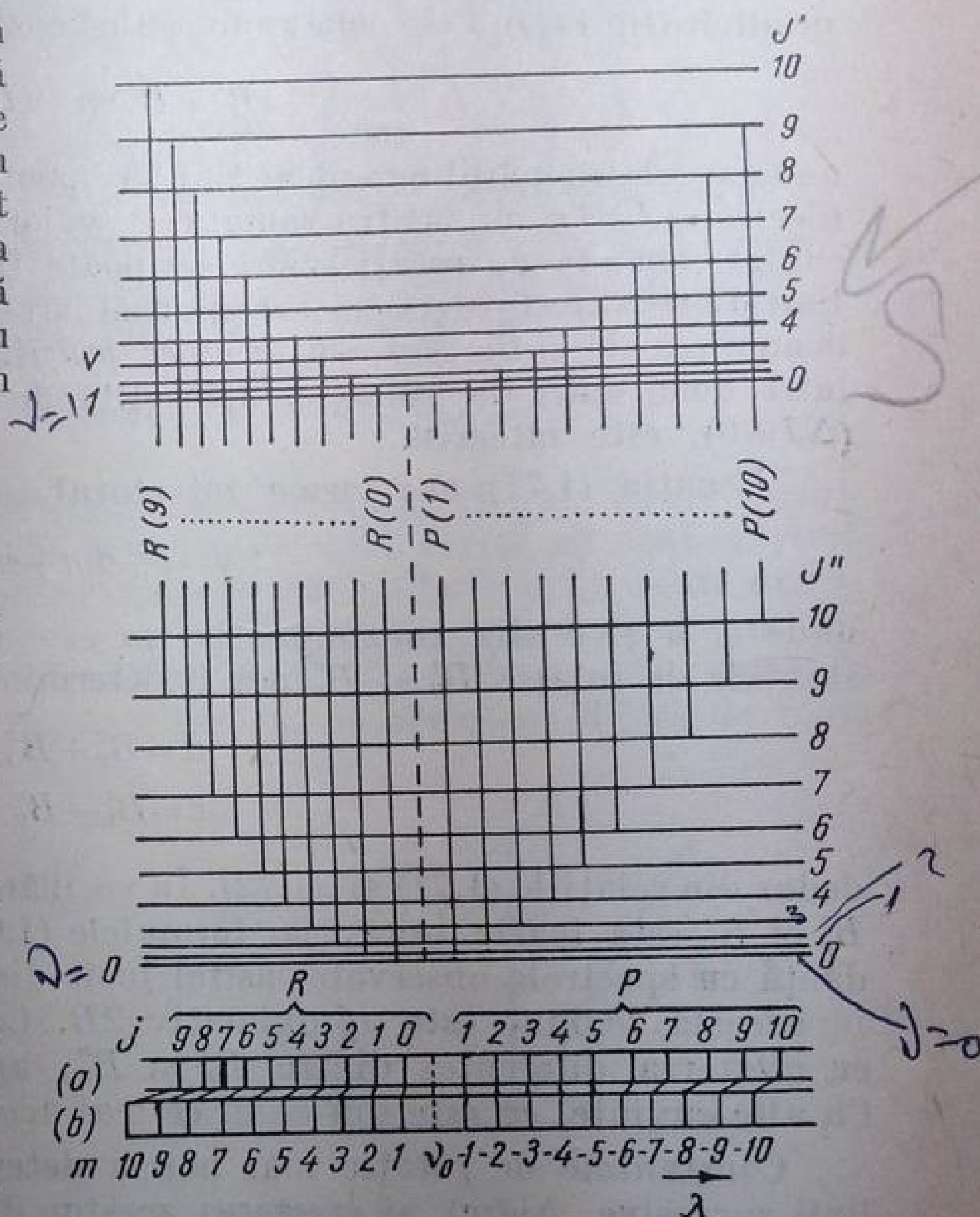


Fig. I.14. Structura fină a unei benzi de rotație-vibrație. Față de distanțele între nivelele de rotație arătate în figură, distanța între nivelele de vibrație este de fapt mult mai mare. În b și a sint redată schematic spectrele cu și fără considerarea interacțiunii dintre vibrație și rotație [1a].

Dacă se consideră $B'_v = B''_v = B$ (se neglijează deci interacțiunea rotație-vibrație), relațiile (I.67) și (I.68) devin:

$$\nu_R = \nu_0 + 2B + 2BJ; \quad J = 0, 1, \dots \quad (I.69)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2BJ, \quad ; \quad J = 1, 2, \dots \quad (I.70)$$

de unde rezultă că banda de rotație-vibrație este formată din două serii de linii echidistante: prima serie se desfășoară de la ν_0 către numere de undă mai mari formînd ramura R , iar a doua, către numere de undă mai mici, formînd ramura P . Spectrul corespunzător formulelor (I.69) și (I.70) redat în fig. I.14, b este foarte apropiat de cel obținut experimental. Interacțiunea rotație-vibrație ($B'_v \neq B''_v$) se manifestă printr-o ușoară convergență a liniilor. Dacă $B''_v > B'_v$, distanța între liniile ramurii R scade pe măsură ce frecvența lor crește; în ramura P , desfășurată în sens opus, liniile se depărtează unele de altele (fig. 14, a). Cele două ramuri ale benzii pot fi redată de o formulă unică:

$$\nu_{(m)} = \nu_0 + \underbrace{(B'_v + B''_v)m}_{d} + (B'_v - B''_v) \underline{m^2}, \quad (I.71)$$

unde m este numărul curent al liniilor; pentru ramura R , m ia valorile $1, 2, \dots$ (deci $\bar{m} = J + 1$), iar pentru ramura P , valorile $-1, -2, \dots$ ($m = -J$). Cu alte cuvinte, banda de rotație-vibrație poate fi prezentată ca o serie unică de linii dintre care lipsește cea corespunzătoare valorii $m = 0$. Această linie poartă denumirea de *linie zero* sau *originea benzii*. Ea nu apare deoarece tranziția între două stări de vibrație, neînsoțită de o modificare a stării de rotație ($\Delta J = 0$), este interzisă.

Ecuția (I.71) are forma întrutotul asemănătoare cu formula empirică¹

$$\nu = c + dm + em^2, \quad (I.72)$$

unde c , d și e sînt constante, iar m este același ca în relația (I.71). Constantele de rotație B'_v și B''_v pot fi determinate direct din sistemul:

$$\begin{aligned} d &= B'_v + B''_v \\ e &= B'_v - B''_v \end{aligned} \quad (I.73)$$

dedus din relațiile (I.71) și (I.72). În vecinătatea frecvenței ν_0 , diferența între B'_v și B''_v este foarte mică, iar formulele (I.69) și (I.70) sînt în bună concordanță cu spectrele observate, astfel încît distanța dintre două linii succesive în această regiune este aproximativ $2B$. Convergența liniilor crește o dată cu creșterea diferenței dintre B'_v și B''_v , adică o dată cu creșterea lui $\Delta\nu$. Cu alte cuvinte, ea este din ce în ce mai accentuată la armonicele superioare.

Constantele de rotație mai pot fi determinate folosind distanțele între linii succesive, $\Delta\nu(m)$, și creșterea acestor distanțe, $\Delta^2\nu(m)$. Conform relației (I.71), distanța între două linii succesive $(m+1)$ și m este

$$\Delta\nu(m) = \nu(m+1) - \nu(m) = 2B'_v + 2(B'_v - B''_v)m, \quad (I.74)$$

iar variația distanței între liniile succesive este dată de relația:

$$\Delta^2\nu(m) = \Delta\nu(m+1) - \Delta\nu(m) = 2(B'_v - B''_v). \quad (I.75)$$

Cea de-a doua diferență este constantă. Valoarea sa medie dă valori satisfăcătoare pentru $2(B'_v - B''_v)$.

¹ Deslandres, 1886.

Spectrul infraroșu al acidului clorhidric (fig.I.15), obținut cu ajutorul unui aparat cu rezoluție bună, confirmă întru totul datele teoretice. În tabela I.3 se redau frecvențele observate ale liniilor, distanța $\Delta\nu(m)$ dintre liniile succesive și variația $\Delta^2\nu(m)$ a acestei distanțe.

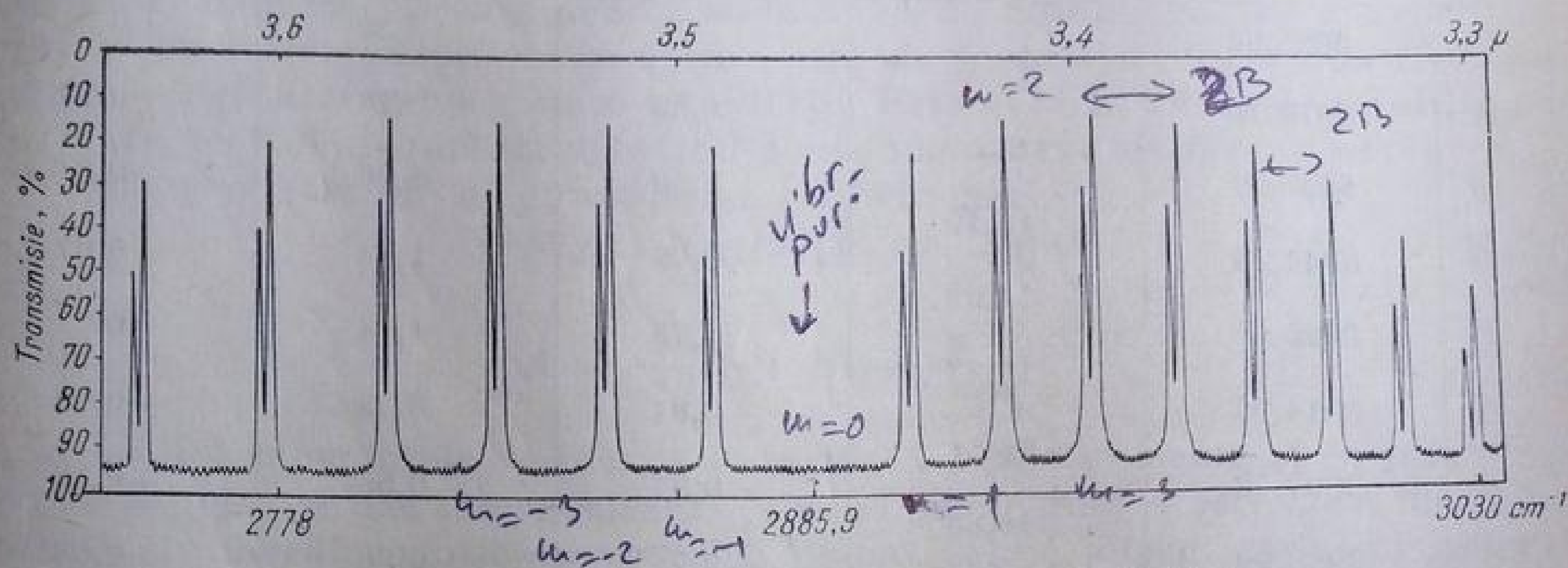


Fig. I. 15. Spectrul infraroșu al acidului clorhidric.

c. **Giroscopul simetric.** Considerarea rotației în jurul axei internucleare (axa figurii) constituie ultima etapă a descrierii unui model cât mai potrivit pentru studiul spectrelor infraroșii ale moleculelor biatomice. În toate exemplele anterioare s-a neglijat *momentul de inerție* datorit mișcării electronilor în jurul nucleelor; din cauza masei extrem de mici a electronului, valoarea acestui moment este într-adevăr foarte mică, dar în orice caz diferă de zero.

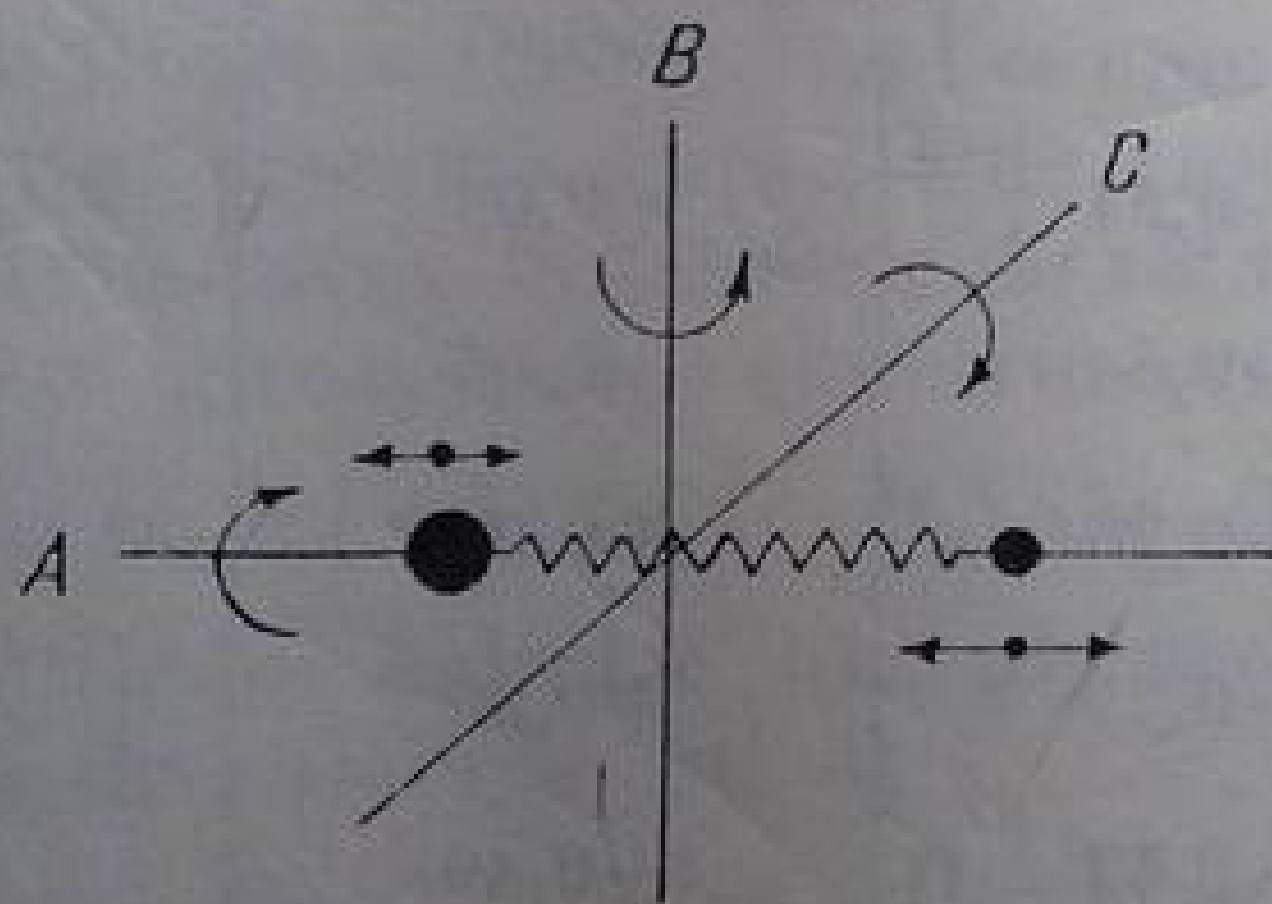


Fig. I. 16. Giroscopul simetric.

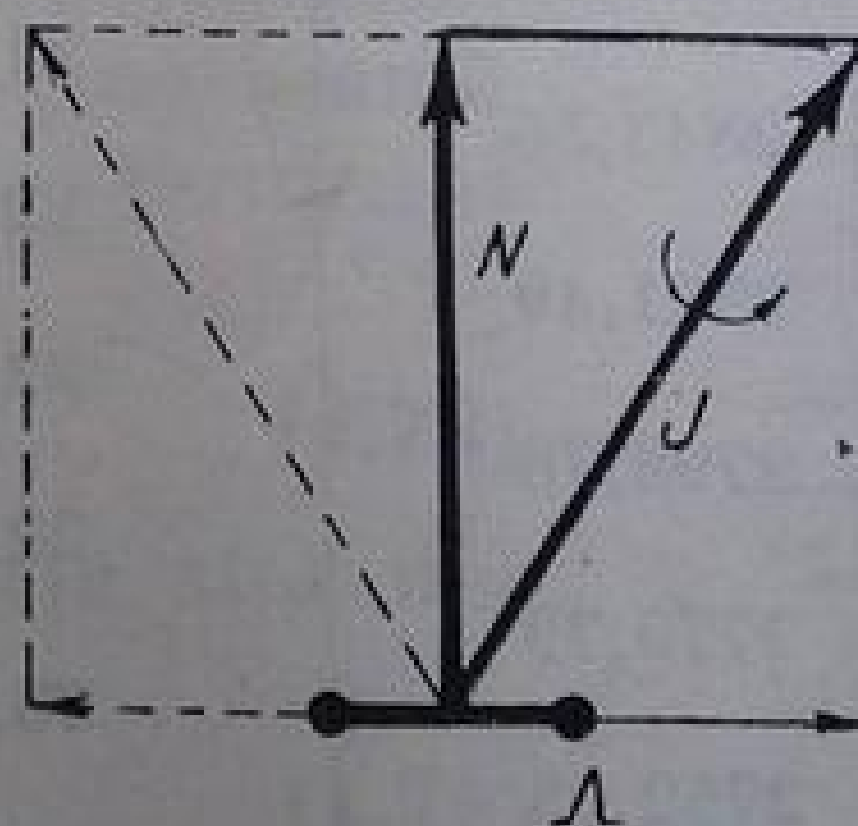


Fig. I. 17. Diagrama vectorilor giroscopului simetric; săgețile din linii întrerupte arată direcția vectorilor la inversarea sensului momentului nuclear electronic Λ [1a].

Noul model (fig.I.16) în care două din cele trei momente de inerție sînt egale între ele se numește *giroscop simetric*. Spre deosebire de momentele de inerție, *momentele unghiulare* corespunzătoare sînt comparabile între ele ca ordin de mărime, datorită vitezei mari de revoluție a electronilor care, în acest caz, compensează diferența de masă. Din cauza *momentului unghiular electronic*, direcția *momentului unghiular total* este înclinată față de perpendiculara pe axa internucleară (fig.I.17). Această abatere este cu atît mai mare cu

Structura fină a benzii de absorbție a H^{35}Cl de la 2890 cm^{-1}

m	$\nu_{\text{obs}} (m)$ cm^{-1}	$\Delta \nu (m)$ cm^{-1}	$\Delta^2 \nu (m)$ cm^{-1}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}^{1)}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}^{2)}$ cm^{-1}
12	3085,62			3,52	+0,31
		12,86			
11	3072,76		0,83	2,78	+0,17
		13,69			
10	3059,07		0,50	2,26	-0,04
		14,19			
9	3044,88		0,73	1,64	+0,02
		14,92			
8	3029,96		0,75	1,14	0
		15,67			
7	3014,29		0,84	0,78	-0,02
		16,51			
6	2997,78		0,37	0,66	-0,18
		16,88			
5	2980,90		0,78	0,36	-0,08
		17,66			
4	2963,24		0,77	0,11	-0,03
		18,43			
3	2944,89		0,50	0,09	-0,03
		19,03			
2	2925,78		0,60	-0,06	+0,04
		19,35			
1	2906,25		0,50	+0,08	+0,08
0					
-1	2865,09			+0,07	+0,07
		21,53			
-2	2843,56		-0,54	+0,03	+0,01
		22,07			
-3	2821,49		-0,64	+0,05	-0,01
		22,71			
-4	2798,78		-0,28	+0,04	-0,10
		22,99			
-5	2775,79		-0,77	+0,36	+0,08
		23,76			
-6	2752,03		-0,52	+0,49	+0,03
		24,28			
-7	2727,75		-0,41	+0,75	-0,01
		24,69			
-8	2703,06		-0,64	+1,17	+0,03
		25,33			
-9	2677,73		-0,43	+1,60	-0,02
		25,76			
-10	2651,97		-0,47	+2,18	-0,04
		26,23			
-11	2625,74		-0,51	+2,90	-0,05
		26,74			
-12	2599,00			+3,71	-1,12

¹⁾ Calculat cu formula (I.72): $\nu = 2885,90 + 20,577 m - 0,3034 m^2$.

²⁾ Calculat cu formula: $\nu = 2885,90 + 20,577 m - 0,3034 m^2 - 0,00222 m^3$.

cît *momentul unghiular electronic* Λ , respectiv *numărul cuantic*, Λ , *al momentului unghiular al electronilor* în jurul axei internucleare, este mai mare. *Momentul unghiular total* \mathbf{J} se confundă cu componenta \mathbf{N} (momentul unghiular al rotației nucleelor) numai în cazul $\Lambda=0$. Săgeata din figură arată sensul mișcării de rotație a axei internucleare, sub un unghi constant, în jurul vectorului \mathbf{J} . Această mișcare poartă denumirea de *nulație*; ea este deseori confundată cu mișcarea de *precesie*, care este de fapt mișcarea vectorului unui moment unghiular sub acțiunea unei forțe. Este evident că \mathbf{J} este întotdeauna mai mare decît Λ . Numărul cuantic J poate lua deci valorile $\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$

Termenul spectral al giroscopului simetric este:

$$F(J) = BJ(J+1) + (A-B)\Lambda^2, \quad (1.76)$$

unde

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \text{ și } B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}. \quad (1.77)$$

I_A și I_B sînt momentele de inerție în jurul axei internucleare și în jurul axei perpendiculare pe axa internucleară. I_A fiind foarte mic, A este mult mai mare decît B . Numărul cuantic Λ poate lua numai valori întregi care, în general, sînt mici; el este, bineînțeles, constant pentru o stare electronică dată. În consecință, nivelele de energie ale giroscopului simetric (rigid) se deosebesc de cele ale rotatorului rigid numai prin faptul că ele sînt deplasate constant spre valori mai mari cu $(A-B)\Lambda^2$. Nivelele pentru care J este mai mic decît Λ nu pot fi ocupate, deoarece J nu poate lua aceste valori (fig. 1.18). Fiecare dintre nivelele din fig. 1.18 reprezintă de fapt suprapunerea a două stări energetice egale, corespunzătoare celor două sensuri pe care le poate avea vectorul momentului unghiular al electronilor pe direcția axei internucleare. Aceste stări corespunzătoare aceluiași nivel se numesc *stări dublu degenerate*.

Dacă se suprimă condiția de rigiditate și se ține seamă de simultaneitatea mișcărilor de rotație și vibrație, termenul spectral al giroscopului simetric (vibrator) este:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) + (A-B_v)\Lambda^2 - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.78)$$

Regulile de selecție ale giroscopului simetric sînt determinate de valoarea lui Λ :

$$\text{cînd } \Lambda=0, \Delta J = \pm 1 \quad (1.79)$$

iar pentru

$$\Lambda \neq 0, \Delta J = 0, \pm 1. \quad (1.80)$$

Condițiile din (1.79) sînt aceleași ca ale rotatorului vibrator descris la p. 43. În condițiile din (1.80), în afară de ramurile R și P datorite tranzițiilor $\Delta J = +1$, respectiv $\Delta J = -1$, apare o a treia ramură, Q , datorită tranzițiilor (acum permise) cu $\Delta J = 0$. Frecvența liniilor din ramura Q este dată de relația:

$$\nu_Q = \nu_0 + F'(J) - F''(J), \quad (1.81)$$

care, prin înlocuirea lui B din relația (1.76) cu B'_v , respectiv B''_v , devine:

$$\nu_Q = \nu_0 + (B''_v - B'_v)\Lambda^2 + (B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2. \quad (1.82)$$

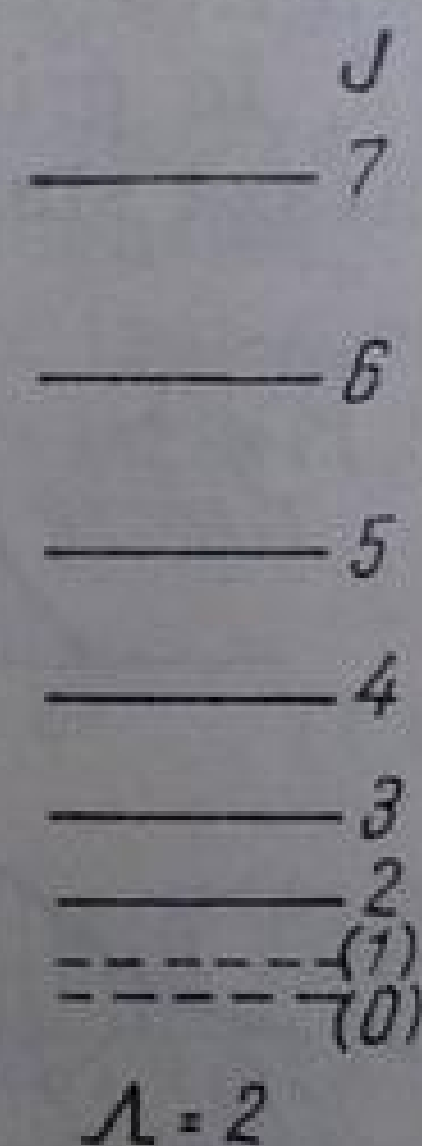


Fig. 1.18. Nivelele de energie ale giroscopului simetric ($\Lambda=2$). Linii întrerupte reprezintă nivele care nu pot fi ocupate [1].

Deoarece în infraroșu B'_v este foarte puțin diferit de B''_v , liniile ramurii Q se suprapun toate într-o singură absorbție mai intensă în jurul poziției ν_0 care, în cazul $\Delta=0$, nu este ocupată. Cu excepția binecunoscută a oxidului de azot (NO), în spectrele infraroșii ale tuturor moleculelor biatomice cercetate pînă în prezent nu apar decît ramurile P și R ceea ce demonstrează că în aceste molecule mișcările electronilor nu produc un moment unghiular în jurul axei internucleare. Oxidul de azot este singura moleculă biatomică heteronucleară avînd, în stare fundamentală, un electron neîmperecheat; acestui electron i se datorește existența momentului unghiular care provoacă apariția ramurii Q în spectrul infraroșu al oxidului de azot.

4. Distribuția intensităților în benzile de rotație-vibrație

Factorii care determină intensitatea unei benzi de absorbție sînt: probabilitatea tranziției, frecvența radiației absorbite și numărul de molecule aflate în starea inițială.

Urmărindu-se distribuția intensității liniilor în banda de rotație-vibrație din spectrul infraroșu al acidului clorhidric, înregistrat la diferite temperaturi (v. fig. I.19), se pot face două observații interesante. Pe de o parte, originea ν_0 a benzii rămîne aceeași, iar pe de altă parte, forma benzii se schimbă pe măsură ce temperatura crește: intensitatea liniilor din vecinătatea originii scade în timp ce intensitatea liniilor periferice crește. Rezultatul este aplatisarea și lărgirea benzii, fără modificarea suprafeței sale inițiale. Aceste observații arată, în primul rînd, că, deși destul de mare, creșterea agitației termice nu afectează starea de vibrație; marea majoritate a moleculelor rămîn în starea

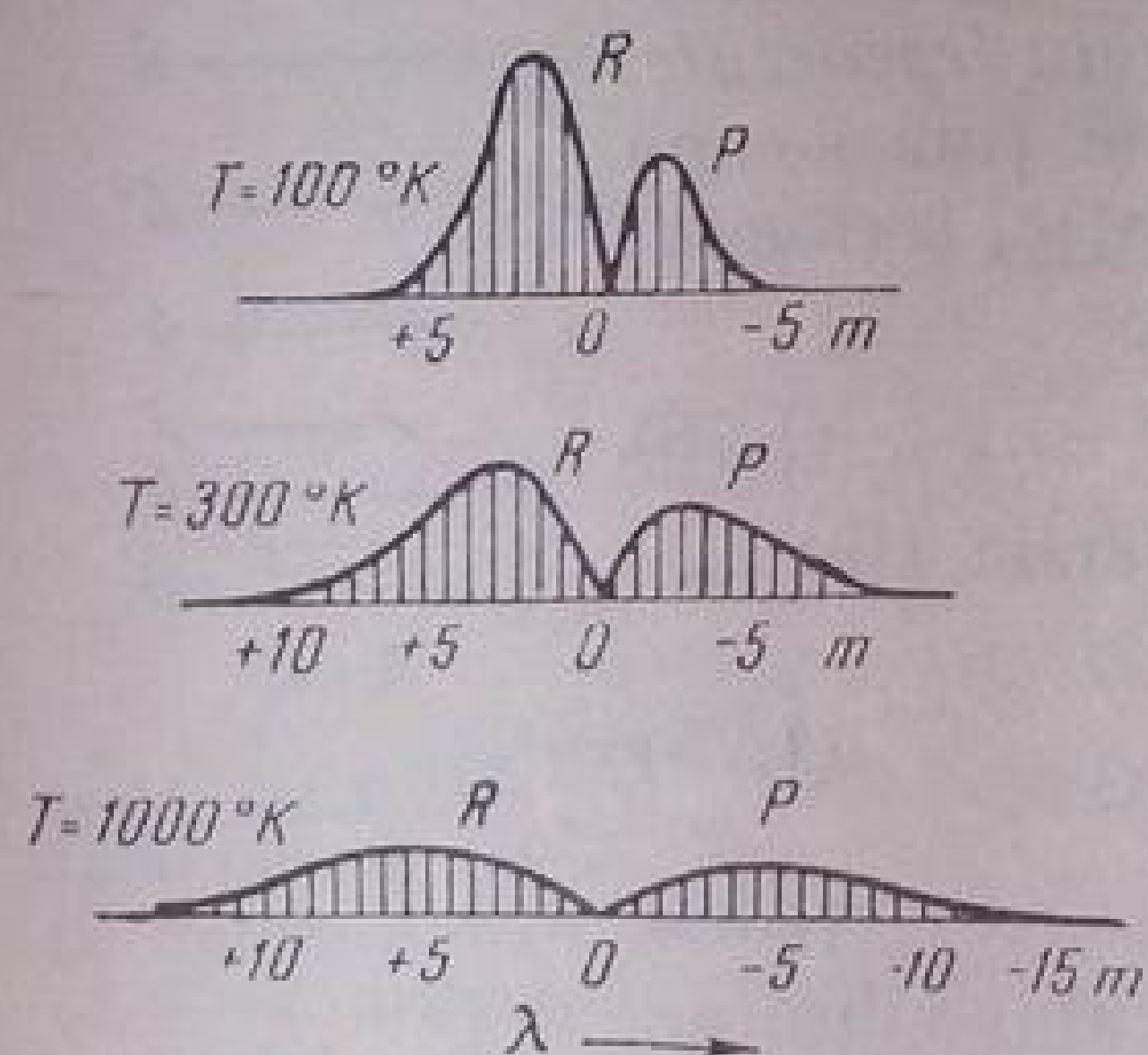


Fig. I.19. Distribuția teoretică a intensităților liniilor în banda de rotație-vibrație a acidului clorhidric [1a].

fundamentală ($v=0$). Energia termică este însă suficientă pentru a modifica starea de rotație a moleculelor, cu alte cuvinte, distribuția lor pe diferitele nivele de rotație. Pe măsură ce temperatura crește, nivelele de rotație superioare sînt ocupate în dauna nivelelor inferioare. Creșterea intensității liniilor periferice se explică deci prin creșterea populației nivelelor inițiale corespunzătoare, cu alte cuvinte prin creșterea numărului de molecule care execută saltul cuantic respectiv. Suprafața totală a benzii rămîne aceeași, deoarece s-a modificat numai distribuția moleculelor pe diferitele nivele, numărul lor total (deci numărul total al tranzițiilor) rămînînd neschimbat.

Numărul moleculelor aflate într-o anumită stare de vibrație se poate calcula pornind de la expresia clasică a legii Maxwell-Boltzmann: $dN_E \sim e^{-E/kT} dE$ în care dN_E este numărul de molecule avînd energia cuprinsă între E și dE , k este constanta lui Boltzmann și T — temperatura absolută. Utilizînd expresia

mecanic-cuantică a energiei de vibrație, funcția $e^{-E/kT}$ ia forma $e^{-G_0(v)hc/kT}$. Scăderea exponențială a numărului de molecule aflate în stări superioare de vibrație ($v > 0$) este atât de rapidă încât se poate considera că, în condiții normale de lucru, practic toate moleculele se află în starea de vibrație fundamentală ($v=0$).

Numărul de molecule N_J aflate într-o stare de rotație J aparținând stării inițiale de vibrație este proporțional cu $(2J+1)e^{-F(J)hc/kT}$. Deoarece factorul $2J+1$ crește liniar cu creșterea lui J , numărul de molecule aflate în diferite stări de rotație nu scade de la început, o dată cu creșterea numărului cuantic de rotație, ci atinge întâi un maxim. Valoarea lui J pentru care numărul de molecule este maxim, crește o dată cu creșterea temperaturii și cu descreșterea constantei de rotație B . Aceste observații teoretice sînt în concordanță cu cele experimentale. În cazul acidului clorhidric, la temperatura normală (v. fig. I.15 și I.19), linia de intensitate maximă corespunde unui $J \approx 3$. Pe măsură ce temperatura crește, maximul se deplasează spre poziții corespunzătoare unor valori superioare ale lui J .

5. Efectul izotopic

Spectrele infraroșii ale moleculelor în care unul sau ambii atomi sînt înlocuiți cu un izotop sînt caracterizate prin deplasări evidente ale liniilor de absorbție față de pozițiile normale. Aceste deplasări se datoresc exclusiv *efectului de masă* (constanta de forță k , determinată de mișcările electronice nu se modifică deoarece structura electronică a izotopilor este identică). În cele ce urmează se notează cu indicele (i) mărimile corespunzătoare izotopului mai greu. În acest caz, raportul frecvențelor de vibrație date de relația (I.36) este:

$$\frac{\nu_v^{(i)}}{\nu_v} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^{(i)}}} = \rho. \quad (\text{I.83})$$

Evident, molecula mai „greă” vibrează cu o frecvență mai mică. Din relația (I.22) rezultă că efectul izotopic este mult mai accentuat la înlocuirea atomului mai ușor cu un izotop superior al său. Valoarea termenilor, rezultată din relația (I.44), este:

$$G = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

pentru molecula „normală” și

$$G^{(i)} = \omega^{(i)} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \rho \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{I.84})$$

pentru molecula cu izotop. Dacă se ține seama de armonicitatea vibrațiilor, termenii spectrali respectivi au forma:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (\text{I.85})$$

$$G^{(i)}(v) = \rho \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \rho^3 \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

Așadar:

$$\omega_e^{(i)} = \rho \omega_e, \quad \omega_e^{(i)} x_e^{(i)} = \rho^2 \omega_e x_e, \quad \omega_e^{(i)} y_e^{(i)} = \rho^3 \omega_e y_e, \dots \quad (1.86)$$

Nivelele de energie corespunzătoare izotopului mai greu sînt mai joase decît ale moleculei normale; diferența apare mai evident la nivelele de vibrație superioare (fig. 1.20).

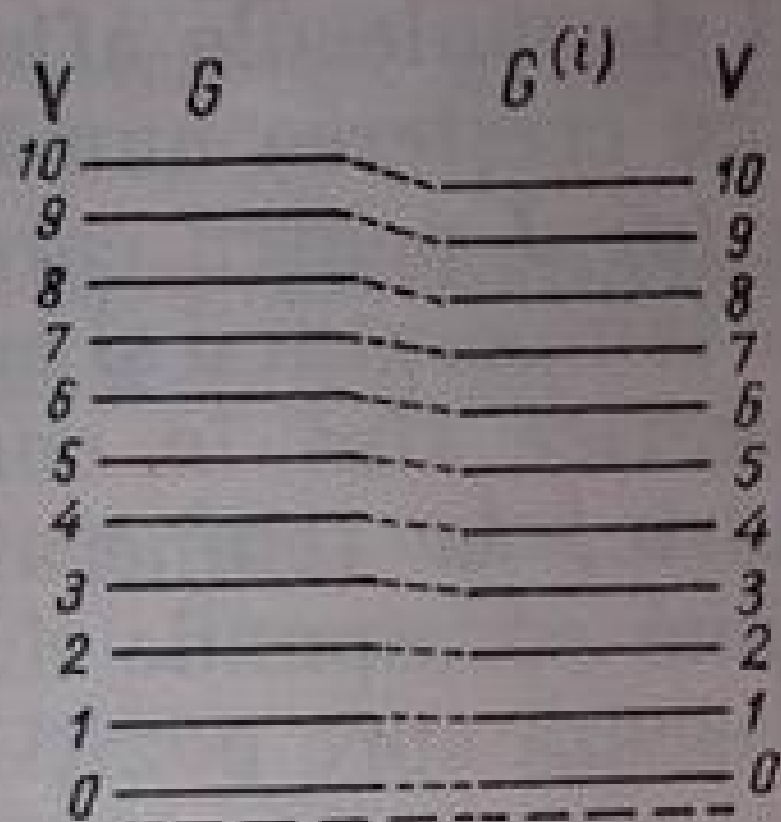


Fig. 1.20. Nivelele de vibrație a două molecule izotopice pentru care $\rho = 0,95$ [1a].

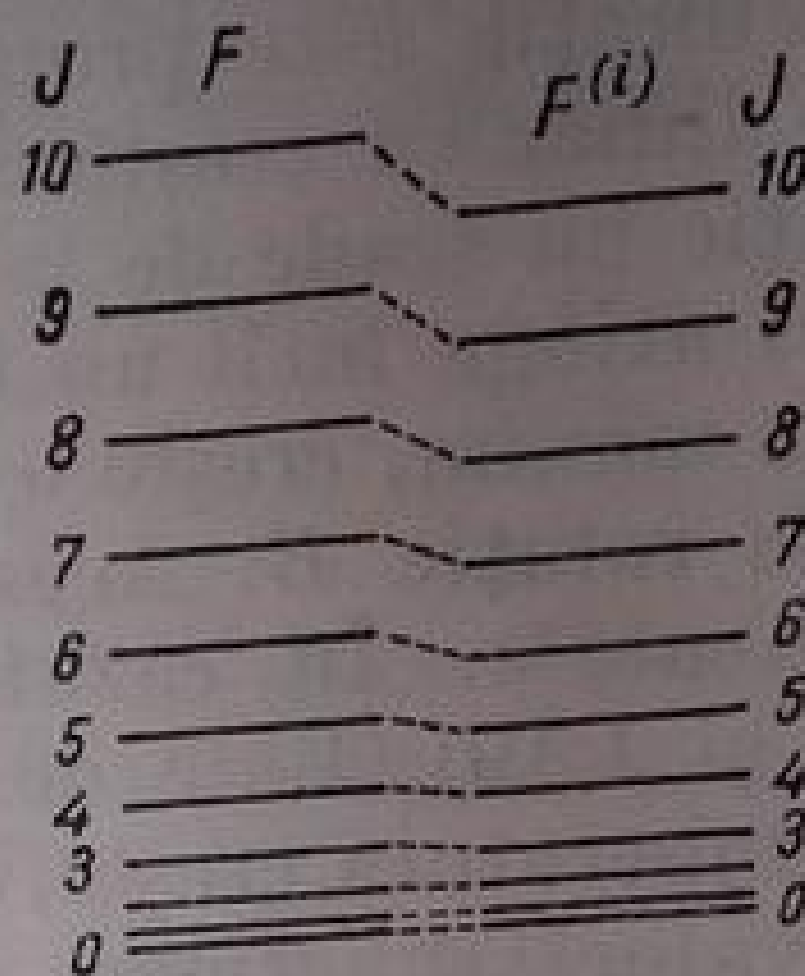


Fig. 1.21. Nivelele de rotație a două molecule izotopice pentru care $\rho = 0,95$ [1a].

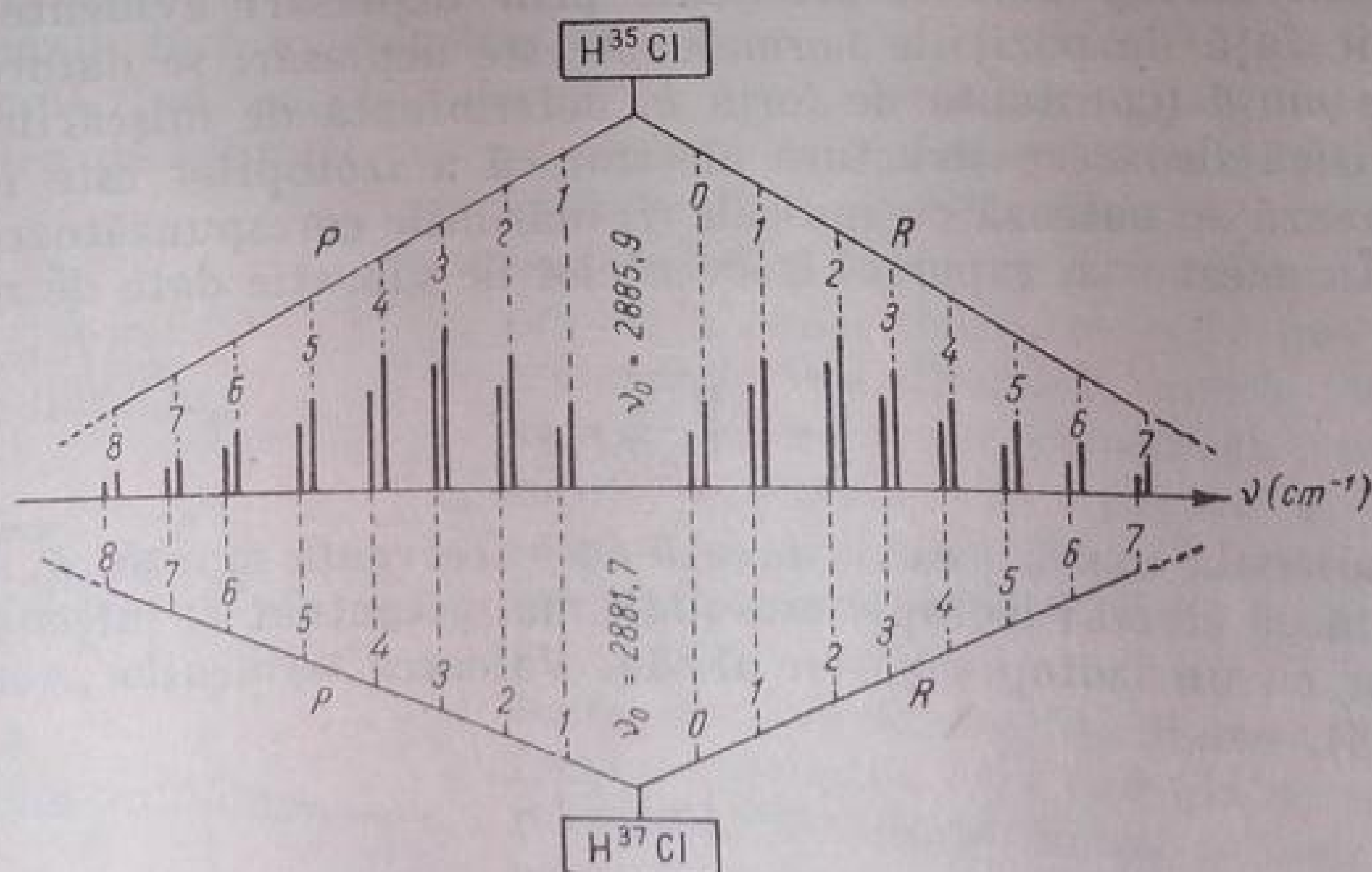


Fig. 1. 22. Suprapunerea benzilor de rotație-vibrație ale moleculelor $^1H^{35}Cl$ și $^1H^{37}Cl$.

În rotație, izotopul mai greu face ca valoarea constantei B să scadă (ρ este întotdeauna mai mic decît 1); nivelele de energie corespunzătoare (fig. 1.21) sînt și în acest caz mai joase decît ale moleculei „normale“:

$$F = BJ(J+1)$$

$$F^{(i)} = B^{(i)}J(J+1) = \rho^2 BJ(J+1).$$

(1.87)

În mișcarea de rotație-vibrație se poate considera, în primă aproximație că efectul izotopic este suma efectelor izotopice de rotație și vibrație descrise anterior. În acest caz se modifică nu numai diferența frecvenței benzilor, ci și distanța dintre linii. Datorită diferențelor de energie dintre rotație și vibrație, deplasările izotopice vibraționale sînt mult mai accentuate.

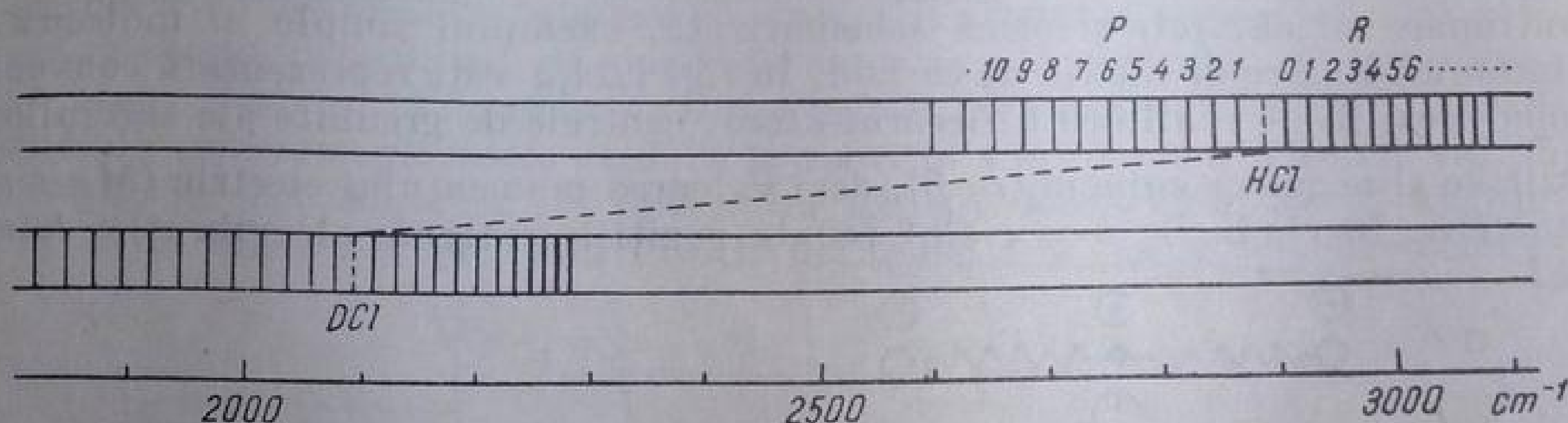
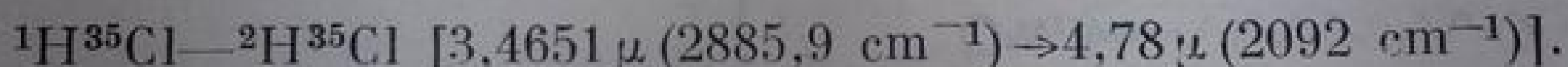


Fig. I.23. Schema deplasării izotopice a benzii de rotație-vibrație $^1\text{H}^{35}\text{Cl} \rightarrow ^2\text{H}^{35}\text{Cl}$.

Prima moleculă la care s-a pus în evidență efectul izotopic este molecula de acid clorhidric. Dedublarea liniilor în spectrul infraroșu din fig. I.15 se datorește prezenței izotopului ^{37}Cl în acidul clorhidric ordinar, în proporție de aproape 25%. Linia de intensitate mai mică din fiecare dublet corespunde izotopului mai greu a cărui frecvență de vibrație este mai scăzută. Aspectul acestui spectru este deci datorit suprapunerii spectrelor de rotație-vibrație ale $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ și $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ (fig. I.22). În fig. I. 23 se arată schema deplasării izotopice în cazul perechii de molecule



CAPITOLUL 3

SPECTRELE INFRAROȘII ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Tratarea matematică a spectrelor infraroșii ale moleculelor poliatomice este considerabil complicată de creșterea numărului de grade de libertate ale moleculelor în funcție de numărul de atomi componenți. Din numărul tot mai mare de compuși organici, numai la foarte puțini (cei mai simpli) s-a putut efectua o analiză completă a spectrelor corespunzătoare.

Spectrele de rotație pură ale moleculelor poliatomice aparțin practic domeniului microundelor. Determinările curente în infraroșu se referă numai la spectrele de vibrație și rotație-vibrație (în cazurile în care se poate pune în evidență structura fină a benzilor). Așa cum se va arăta, calculul frecvențelor de vibrație devine practic imposibil chiar pentru moleculele nu prea complicate. Din această cauză, spectrofotometria în infraroșu aplicată în chimia organică are în momentul de față un caracter preponderent empiric. Există, totuși, o serie de informații importante care se pot obține prin corelarea datelor

teoretice cu cele experimentale. Acestea se referă, pe de o parte, la legătura strînsă dintre simetria moleculei și numărul de vibrații active în infraroșu, iar pe de altă parte, la legătura dintre conturul benzilor de rotație-vibrație și simetria moleculară.

Așa cum s-a arătat, activitatea în infraroșu a modurilor de rotație și vibrație este condiționată de variația concomitentă a momentului electric. În continuare se dă, într-o formă schematizată, exemplul simplu al moleculei triatomice liniare de bioxid de carbon. În fig. I.24, *a* este reprezentată convențional poziția de echilibru a fiecărui atom; centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative coincid ($\vec{r}=0$), deci valoarea momentului electric ($\vec{M}=e\cdot\vec{r}$) este zero. În rîndurile *b* și *c* sînt redată pozițiile extreme ale vibrației *total*

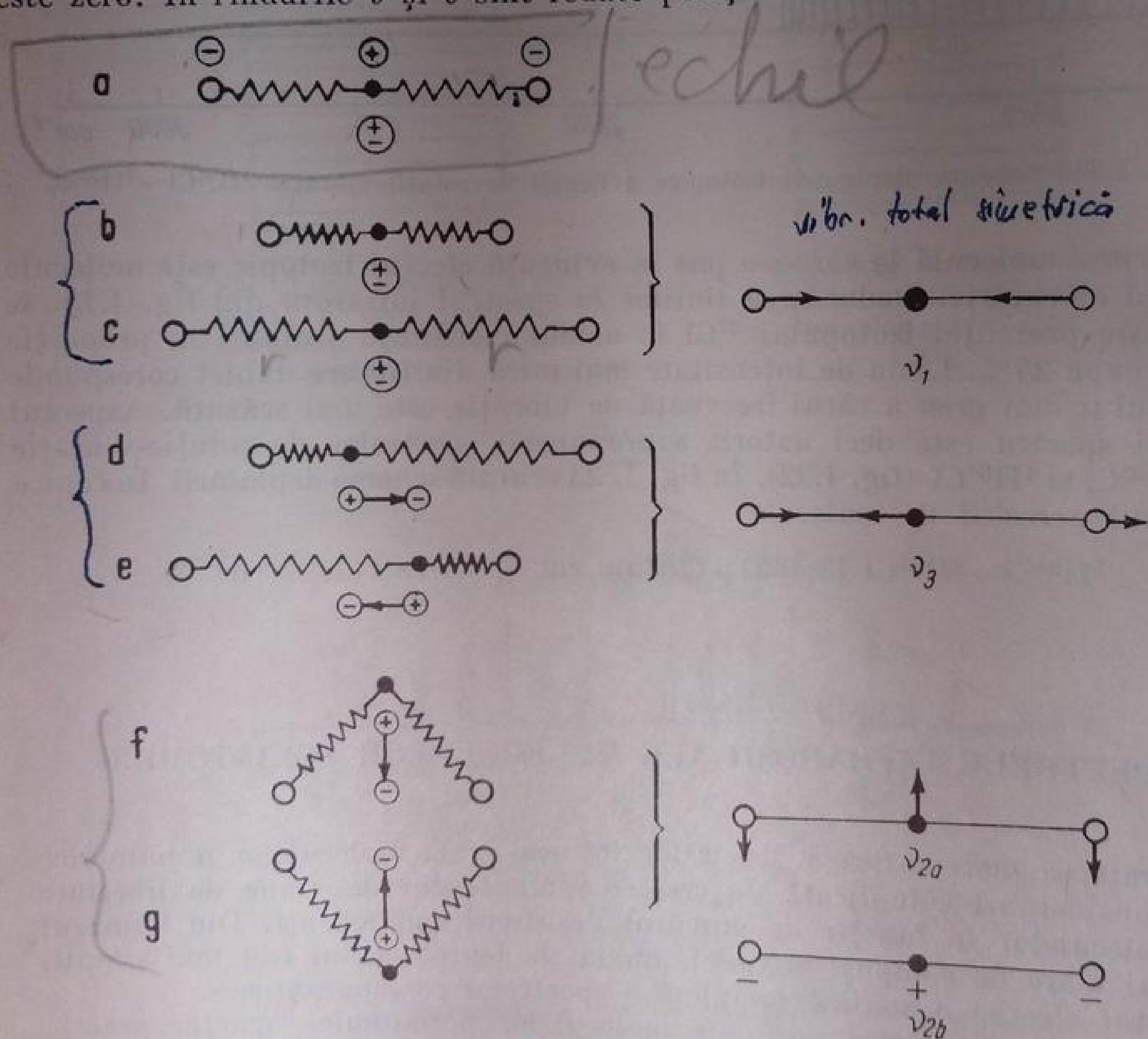


Fig. I. 24. Modurile de vibrație ale moleculei de bioxid de carbon:
 ● — atom de carbon; ○ — atom de oxigen; pentru modul ν_{2b} semnul + arată deplasarea atomului deasupra planului figurii, iar semnul —, deplasarea dedesubtul acestui plan.

simetrice ν_1 . În acest mod de vibrație, centrele de greutate ale sarcinilor electrice coincid în permanență. Inexistența unei variații a momentului electric face ca vibrația ν_1 să fie *inactivă în infraroșu*; această vibrație se nu-

mește *vibrație de valență simetrică*, deoarece oscilațiile atomilor de oxigen au loc simetric față de atomul central de carbon și numai de-a lungul liniilor de valență. Vibrația ν_3 (fig. I.24, d și e) este o *vibrație de valență asimetrică*: pe măsură ce un atom de oxigen se apropie, celălalt se depărtează de atomul de carbon care intră, și el, în vibrație. Mărimea și sensul momentului electric, care se formează din cauza deplasării atomilor respectivi, sînt redată prin vectorul determinat de pozițiile extreme ale centrelor de greutate ale sarcinilor electrice. *Vibrația de valență asimetrică* a moleculei de CO_2 este deci *activă în infraroșu*, deoarece ea duce la apariția unui moment electric variabil. *Vibrația de deformare ν_{2a}* (în planul hîrtiei) are loc cu modificarea unghiului OCO (fig. I.24, f și g); fiind însoțit de apariția și variația concomitentă a

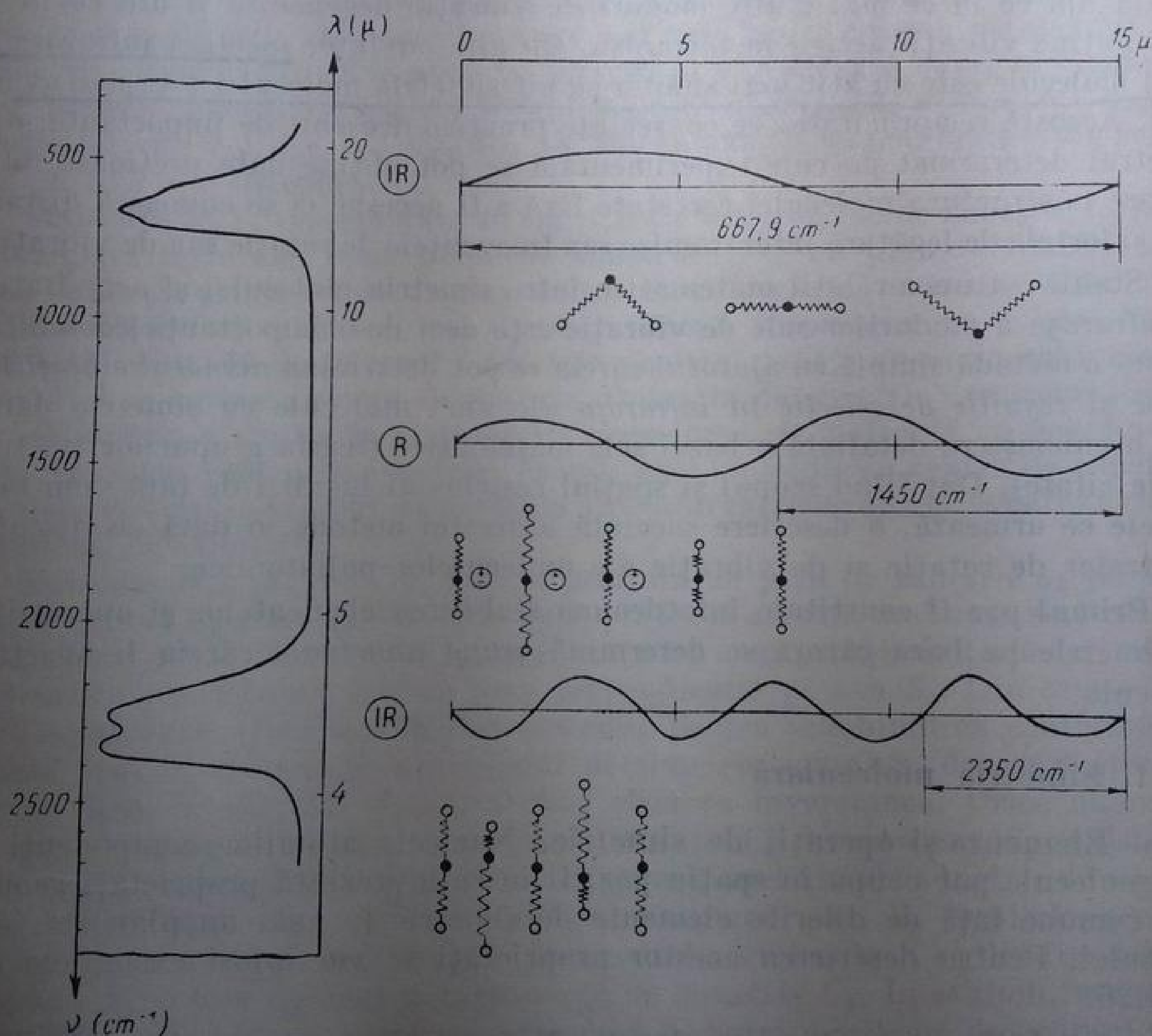


Fig. I.25. Schema spectrului infraroșu al bioxidului de carbon.

momentului electric, acest mod de vibrație este de asemenea activ în infraroșu. Molecula mai poate vibra asemănător modului ν_{2a} , însă într-un plan perpendicular pe planul hîrtiei (ν_{2b}). Evident, frecvența vibrațiilor și variația momentului electric este aceeași; în spectrul infraroșu apare deci o singură bandă corespunzătoare ambelor moduri de vibrație. Aceste două moduri de vibrație

care au loc cu aceeași frecvență, se numesc *dublu degenerate*. Din cele descrise rezultă că molecula bioxidului de carbon are patru moduri de vibrație posibile; din acestea, două (ν_{2a} și ν_{2b}) sînt *dublu degenerate*. Vibrațiile ν_2 și ν_3 care duc la apariția și variația unui moment electric, sînt *active în infraroșu*. Vibrația de valență simetrică este *inactivă în infraroșu*.

În fig. I.25 se redă schematic spectrul infraroșu al bioxidului de carbon arătîndu-se modurile de vibrație corespunzătoare benzilor de absorbție și frecvența la care acestea apar.

În cazul moleculelor total asimetrice, toate modurile de vibrație sînt *active în infraroșu*. În aceste molecule nu există moduri de vibrație degenerate. Dimpotrivă, în moleculele poliatomice cu simetrie din ce în ce mai avansată există din ce în ce mai multe moduri de vibrație degenerate și din ce în ce mai puține vibrații active în infraroșu. Cu alte cuvinte, spectrul infraroșu al unei molecule este cu atît mai simplu cu cît simetria moleculei este mai avansată. Această reciprocitate are consecințe practice deosebit de importante: din spectrul determinat pe cale experimentală se pot obține date prețioase referitoare la structura moleculei cercetate fără a fi necesar să se cunoască distanțele și forțele de legătură interatomice sau frecvențele de rotație sau de vibrație.

Stabilirea unor relații matematice între simetria moleculei și activitatea în infraroșu a modurilor sale de vibrație este deci de o importanță deosebită. Există o metodă simplă cu ajutorul căreia se pot determina *numărul vibrațiilor active și regulile de selecție în infraroșu* ale unei molecule cu simetrie dată, fără o cunoaștere detaliată a bazei sale matematice (teoria grupurilor, v. tratatele citate). Dat fiind scopul și spațiul restrîns al lucrării de față vom face în cele ce urmează, o descriere succintă a acestei metode, o dată cu discuția spectrelor de rotație și de vibrație ale moleculelor poliatomice.

Primul pas îl constituie întotdeauna stabilirea elementelor și operațiilor de simetrie pe baza cărora se determină *grupa punctuală* căreia îi aparține molecula.

1. Simetria moleculară

a. **Elemente și operații de simetrie.** Nucleele atomilor componenți ai unei molecule pot ocupa în spațiu poziții în care prezintă proprietăți geometrice comune față de diferite elemente de simetrie (o axă, un plan etc.) ale moleculei. Pentru descrierea acestor proprietăți se vor folosi exemplele din fig. I.26.

În fig. I.26, *a* toți atomii moleculei XY_2 se află în planul (σ_1); oglindirea atomilor în planul bisector al unghiului YXY — perpendicular pe (σ_1) — nu modifică configurația și proprietățile sistemului. Planul (σ_2) constituie un *element de simetrie* al moleculei XY_2 ; el este denumit *plan de simetrie*. Oglindirea moleculei în planul de simetrie fără modificarea configurației moleculare constituie o *operație de simetrie*; operația de simetrie se notează cu același simbol ca elementul de simetrie corespunzător. În exemplul dat (σ_1) constituie cel de-al doilea plan de simetrie al moleculei.

Molecula XY_2 are de asemenea o *axă de simetrie* C_2 , situată la intersecția planelor (σ_1) și (σ_2) . În general, operația de simetrie corespunzătoare unei axe de simetrie C_p este rotirea moleculei în jurul axei cu un unghi de $360^\circ/p$ pentru obținerea unei configurații identice. Același rezultat se obține dacă operația este efectuată de 2, 3, ..., n ori consecutiv, cu alte cuvinte dacă molecula se rotește în jurul axei cu $360 n/p$ grade, unde $n=1, 2, 3, \dots, p-1$. Notățiile operațiilor corespunzătoare sînt $C_p, (C_p)^2, (C_p)^3, \dots$. Simbolul C sugerează caracterul *ciclic* al operației. Au importanță practică numai cazurile în care $p=2, 3, 4, 5, 6$, și ∞ . Ultimul este cazul moleculelor liniare (fig. 1.26, *g, h*) care se pot roti în jurul axei C_∞ cu o infinitate de unghiuri fără a-și schimba configurația. Orice axă de simetrie trece în mod necesar prin centrul de greutate al moleculei. Dacă există mai multe axe de simetrie, ele se intersectează în acest centru. Planele care conțin axa de cel mai înalt ordin se notează cu σ_v (vertical); planele perpendiculare pe această axă se notează cu σ_h (orizontal). Dacă planele sau axele de simetrie sînt definite de axele de coordonate x, y, z , notația lor este $\sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}, C_{pz}$ etc. De obicei, axa de cel mai înalt ordin coincide cu axa z a sistemului.

Molecula X_2Y_4 reprezentată în fig. 1.26, *b* are trei axe de simetrie C_2 perpendiculare între ele, două plane de simetrie σ_v și un plan de simetrie σ_h . Dacă se unește printr-o linie fiecare dintre atomii acestei molecule cu punctul de intersecție i al celor trei axe C_2 , se întâlnește în prelungirea acestei linii, la aceeași distanță de punctul i (deci în poziție opusă), un atom echivalent. Punctul i se numește *centru de simetrie*. Operația de simetrie corespunzătoare este oglindirea atomilor în i , denumită *inversiune*. O moleculă nu poate avea decît un singur centru de simetrie. Atomii unei molecule cu centru de simetrie sînt deci dispuși în perechi, cu excepția atomului care este situat eventual chiar în centrul de simetrie.

Molecula $X_2Y_2Z_2$ din fig. 1.26, *c* prezintă un plan de simetrie σ_h perpendicular pe axa C_2 și un centru de simetrie i . Dacă această moleculă s-ar roti cu 180° în jurul uneia dintre axele S_2 nu ar mai avea configurația inițială decît dacă după rotire s-ar reflecta într-un plan perpendicular pe axa S_2 . Din cauza operației combinate (rotație-reflexie) necesare pentru redobîndirea configurației inițiale, axa S_2 constituie un element de simetrie complex, denumit *giroidă*. Este evident că operația S_2 are același efect ca inversiunea. Orice moleculă care are o axă C_p și un plan σ_h perpendicular pe C_p are și o axă S_p ; existența unei axe S_p nu implică însă neapărat existența unei axe de simetrie de același ordin decît cînd p este impar. Dacă p este un număr par, S_p implică prezența unei axe de simetrie de ordinul $p/2$. De exemplu, molecula XY_4 din fig. 1.26, *d* are o axă S_4 și una C_2 , fără a avea o axă de simetrie C_4 . În schimb, molecula plană XY_3 (fig. 1.26, *e*), care posedă o axă de rotație-reflexie de ordinul trei, are în același timp o axă C_3 și un plan σ_h . Dacă în molecula din fig. 1.26, *f*, atomii Y ar fi situați alternativ deasupra și dedesubtul planului format de cei șase atomi X , ar exista o axă S_6 , dar nu ar mai exista axa C_6 . Dintre toate axele complexe, numai *tetragiroida* este un element de simetrie într-adevăr nou.

Ultimul element de simetrie este *identitatea I*. Operația corespunzătoare constă în a lăsa molecula nemodificată, cu alte cuvinte a lăsa nemodificate atît configurația cît și coordonatele atomilor. Evident, *identitatea* nu este

o operație de simetrie propriu-zisă (nu este de fapt o operație în sine); ea este aplicabilă oricărei molecule, oricât de asimetrică ar fi. Introducerea *identității* are un sens matematic.

În general, dacă se efectuează succesiv două operații de simetrie, rezultatul este același cu al unei alte operații posibile în moleculă. De exemplu, în molecula cu simetrie ternară XY_3 din fig. I.26, e, $(C_3)^3 = I$. Dacă se notează cei trei atomi Y cu Y_a , Y_b și Y_c și planele care conțin atomii respectivi cu

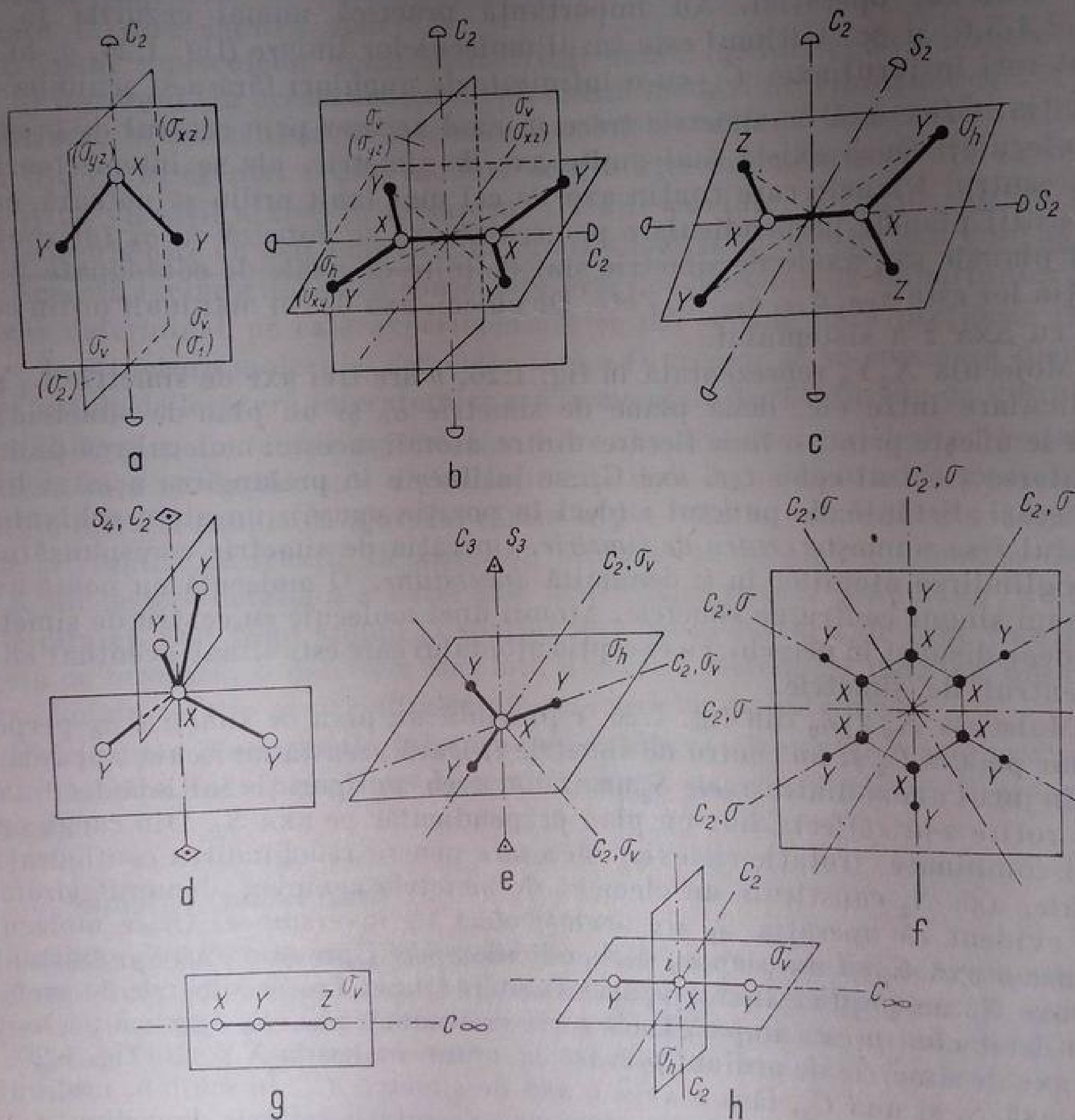


Fig. I.26. Elemente și operații de simetrie.

σ_a , σ_b și σ_c (fig. I.27, a) și se efectuează operația σ_a de două ori, se obține același rezultat ca cel care s-ar obține prin aplicarea operației I ; deci $(\sigma_a)^2 = I$. În exemplul luat mai sînt posibile și alte egalități, ca de exemplu $\sigma_b C_3 = \sigma_c$ sau $(C_3)^2 = (C_3)^{-1}$. Această proprietate a moleculei, care constă în a obține prin aplicarea succesivă (*produsul*) a două operații de simetrie același rezultat ca

prin aplicarea unei a treia din operațiile posibile în moleculă, se încadrează în una din proprietățile generale a ceea ce este cunoscut în matematică sub denumirea de *grup*. Între produsele operațiilor de simetrie și produsele algebrice există o analogie aproape totală: diferența constă în faptul că ordinea

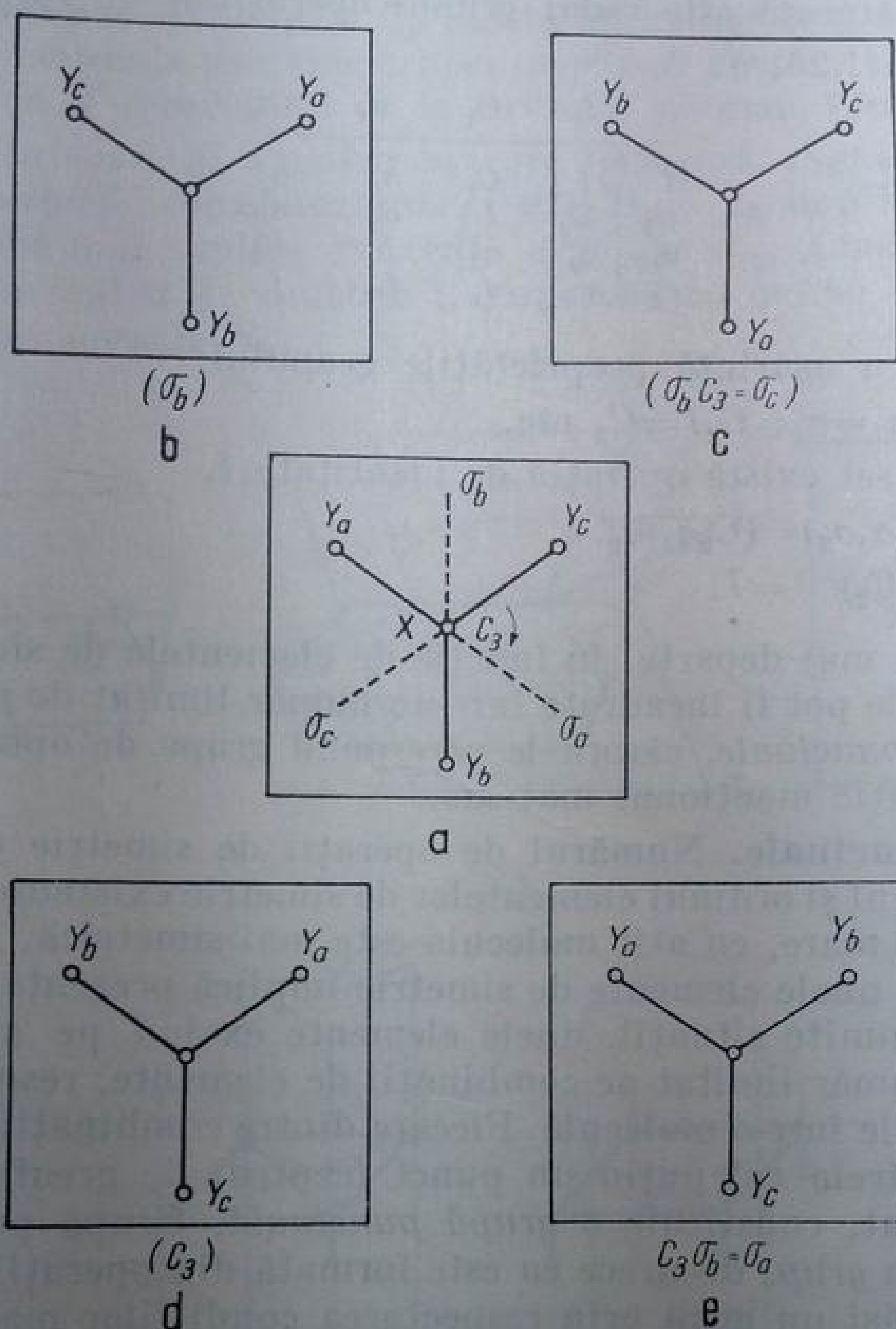


Fig. I.27. Molecula XY_3 :

a — înainte de aplicarea operațiilor de simetrie;
b, c, d, și e — după aplicarea operațiilor σ_b , $\sigma_b C_3$, C_3 și $C_3 \sigma_b$.

în care se aplică operațiile de simetrie prezintă de obicei importanță. Astfel, dacă produsul $\sigma_b C_3 = \sigma_c$ (v. mai înainte), produsul $C_3 \sigma_b = \sigma_a$ (v. fig. I.27).

Oricărei operații de simetrie R care aduce molecula dintr-o poziție 1, într-o altă poziție 2, îi corespunde o operație *inversă* R^{-1} , care readuce molecula din poziția 2 în poziția 1. Cu alte cuvinte $RR^{-1} = I$; deoarece și $R^{-1}R = I$, rezultă că $RR^{-1} = R^{-1}R$. *Inversa* unei operații poate să fie operația însăși (de exemplu în fig. I.27, *a*, *inversa* operației σ_b este tot σ_b) sau o altă operație [de exemplu, în aceeași figură, *inversa* operației C_3 este $(C_3)^2$].

Totalitatea operațiilor de simetrie posibile într-o moleculă constituie un *grup de operații de simetrie*. Setul de operații care constituie grupul are urmă-

toarele proprietăți: 1) produsul a două sau mai multe operații este echivalent cu una din operațiile care compun setul; 2) în set există întotdeauna o operație de identitate; 3) produsul a două sau mai multor operații se supune regulii asociative a înmulțirii; 4) oricărei operații de simetrie din set îi corespunde o operație inversă.

În tabela alăturată este redat grupul operațiilor de simetrie posibile în molecula din fig. I.26, a:

	I	C_2	σ_1	σ_2
I	I	C_2	σ_1	σ_2
C_2	C_2	I	σ_2	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	I	C_2
σ_2	σ_2	σ_1	C_2	I

Se pot verifica cu ușurință proprietățile grupului:

- 1) $C_2\sigma_1 = \sigma_2$; $C_2I = C_2$ etc.
- 2) În set există operația de identitate I .
- 3) $C_2(\sigma_1\sigma_2) = (C_2\sigma_1)\sigma_2$.
- 4) $C_2(C_2)^{-1} = I$.

Așa cum se arată mai departe, în funcție de elementele de simetrie pe care le posedă, moleculele pot fi încadrate într-un număr limitat de grupe de simetrie denumite *grupe punctuale*, cărora le corespund grupe de operații de simetrie în sensul matematic menționat mai sus.

b. Grupe punctuale. Numărul de operații de simetrie dintr-o moleculă depinde de numărul și ordinul elementelor de simetrie existente. Cu cât numărul acestora este mai mare, cu atât molecula este mai simetrică. Așa cum s-a arătat, pe de o parte unele elemente de simetrie implică prezența altora, iar pe de altă parte, în anumite situații, unele elemente exclud pe altele (v. p. 57). Există deci un număr limitat de combinații de elemente, respectiv de operații de simetrie posibile într-o moleculă. Fiecare dintre combinațiile de operații posibile în urma căreia cel puțin un punct (centrul de greutate) al moleculei rămâne neschimbat, constituie o *grupă punctuală*. Grupa punctuală este, în sens matematic, un grup, deoarece ea este formată din operații de simetrie care alcătuiesc ele însăși un grup prin respectarea condițiilor matematice menționate mai sus. *Teoria grupurilor* arată că există un număr limitat de grupe punctuale. Acest fapt prezintă avantajul important că face posibilă clasificarea milioanei de molecule organice posibile într-un număr relativ mic de grupe, în raport cu numărul și natura elementelor de simetrie. În spectroscopia moleculară, nomenclatura grupelor punctuale este cea folosită în cristalografie (datorită lui A. M. Schönflies)¹. În tabela I.4 se prezintă principalele grupe punctuale în care se încadrează moleculele organice².

¹ Spre deosebire de molecule, cristalele nu pot avea decît axe de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6 (C_5 și C_∞ sînt excluse); din această cauză, în cristalografie există numai 32 grupe punctuale cărora le corespund 32 clase de cristale. Nu toate grupele punctuale din cristalografie sînt reprezentate în structura moleculară, așa cum unele grupe punctuale moleculare nu se întîlnesc în cristalografie.

² Pentru a evita confuzia cu elementele și operațiile de simetrie corespunzătoare, simbolul fiecărei grupe punctuale este tipărit cu caractere aldine (grase).

Cea mai simplă grupă C_1 cuprinde moleculele total asimetrice; singurul element de simetrie al acestora este identitatea.

Moleculele care posedă numai o axă de simetrie C_p aparțin *grupe punctuale ciclice* C_p . Operațiile corespunzătoare sînt: I , C_p , $(C_p)^2, \dots, (C_p)^{p-1}$.

Dacă în afara axei principale C_p există un număr de p axe C_2 perpendiculare pe axa C_p , molecula aparține *grupe punctuale diedrice* D_p . D_2 este în mod obișnuit notat cu V (provenind de la cuvîntul german *Vieriergruppe*).

Dacă molecula are și un plan σ_h care formează unghiuri drepte cu axa C_p , *grupa punctuală* corespunzătoare este D_{ph} ; σ_h implică desigur o axă S_p . Această grupă mai implică existența a p axe C_2 . Cînd p este un număr par, apare și un centru de simetrie i , împreună cu o axă S_p . Pentru D_{2h} se utilizează deseori notația V_h .

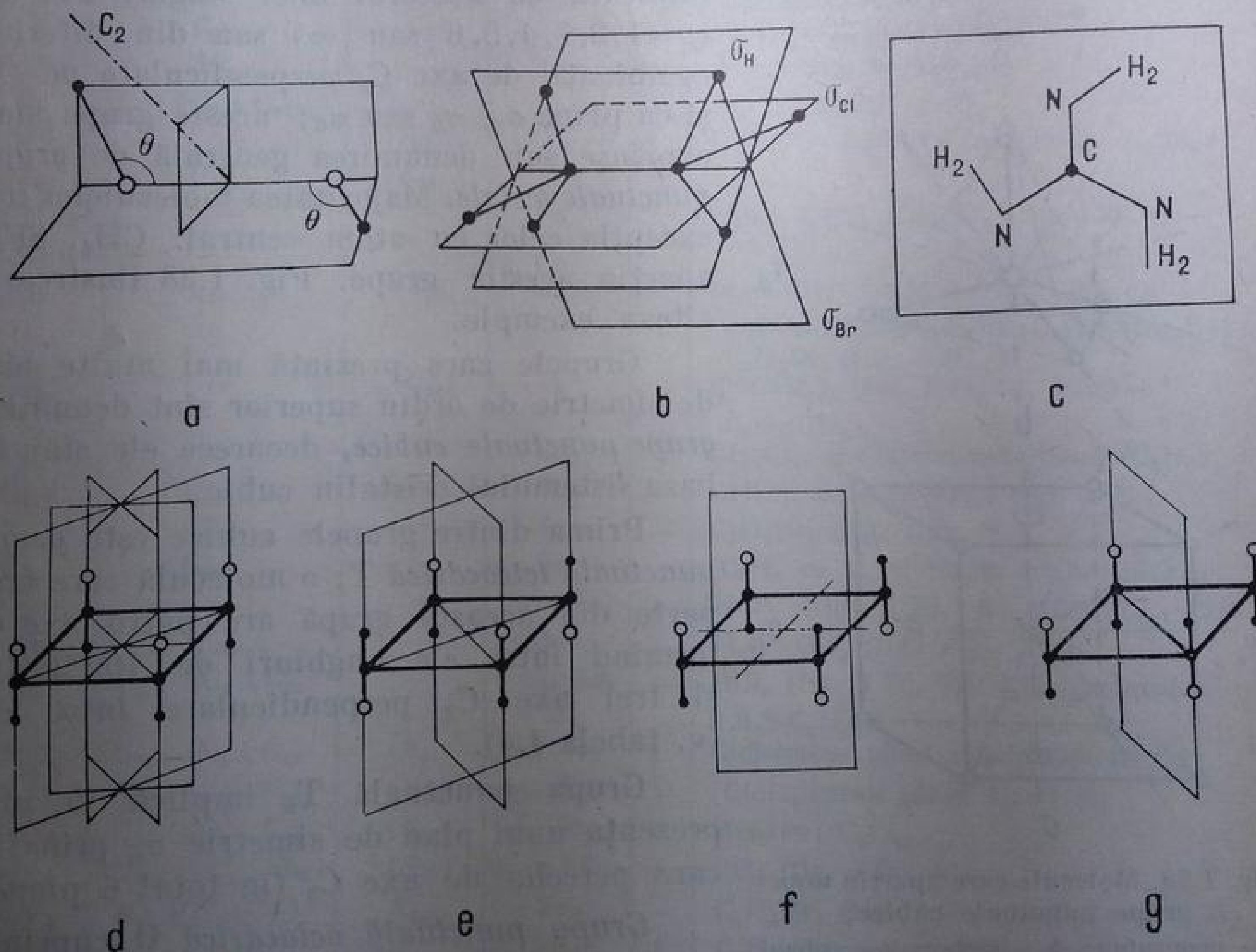


Fig. 1.28. Molecule care aparțin unor grupe punctuale axiale.

Un plan σ_h perpendicular pe o axă C_p , însoțite de o axă S_p , formează elementele de simetrie care aparțin *grupe punctuale* C_{ph} . Cînd $p=1$, operațiile posibile sînt I și σ_h ; grupa C_{1h} este denumită C_s .

Dacă în afară de o axă C_p există în moleculă un număr p de plane de simetrie verticale care trec prin C_p , noua grupă derivată din C_p este *grupa punctuală* C_{pv} . $C_{1v} \equiv C_{1h} \equiv C_1$.

O moleculă care conține numai o axă S_p în care p este un număr par aparține grupei punctuale S_p . Operațiile acestei grupe sînt $I, S_p, (S_p)^2, \dots, (S_p)^{p-1}$. Dacă p este un număr impar, $S_p = C_{ph}$. Dacă $p=2$, grupa punctuală conține operațiile I și $S_2 \equiv i$; pentru această grupă se folosește deseori notația C_i .

Grupa punctuală D_{pd} derivă din grupa D_p prin adăugarea unui set de p plane de simetrie verticale, bisectoare ale unghiurilor dintre două axe C_2 succesive. Planele diagonale σ_d trec prin axa C_p . Când $p=2$, grupa se notează cu V_d .

Grupele punctuale descrise mai sus se formează cu ajutorul unei singure axe C_p ($p=1, 2, 3, 4, 5, 6$ sau ∞) sau din diferite combinații de axe C_2 perpendiculare pe C_p și cu plane σ_v, σ_h sau σ_d ; aceste grupe sînt cuprinse sub denumirea generală de *grupe punctuale axiale*. Majoritatea moleculelor (cu excepția celor cu atom central: CH_4, SF_6) aparțin acestor grupe. Fig. 1.28 ilustrează cîteva exemple.

Grupele care prezintă mai multe axe de simetrie de ordin superior sînt denumite *grupe punctuale cubice*, deoarece ele stau la baza sistemului cristalin cubic.

Prima dintre grupele cubice este *grupa punctuală tetraedrică T*; o moleculă care face parte din această grupă are patru axe C_3 formînd între ele unghiuri de $109^\circ 28' 16''$ și trei axe C_2 perpendiculare între ele (v. tabela 1.4).

Grupa punctuală T_d implică în plus prezența unui plan de simetrie σ_d prin fiecare pereche de axe C_3 (în total 6 plane).

Grupa punctuală octaedrică O cuprinde moleculele în care există trei axe C_4 perpendiculare între ele și patru axe C_3 orientate astfel încît fiecare trece prin două axe C_4 . Aceste elemente de simetrie implică prezența a nouă axe C_2 din care trei coincid cu axele C_4 . O moleculă care are, în afara elementelor grupei O , un centru de simetrie aparține grupei punctuale O_h . Într-o astfel de moleculă sînt implicate, în afara celor nouă axe C_2 , nouă plane de simetrie și trei axe S_6 care coincid cu axele C_4 .

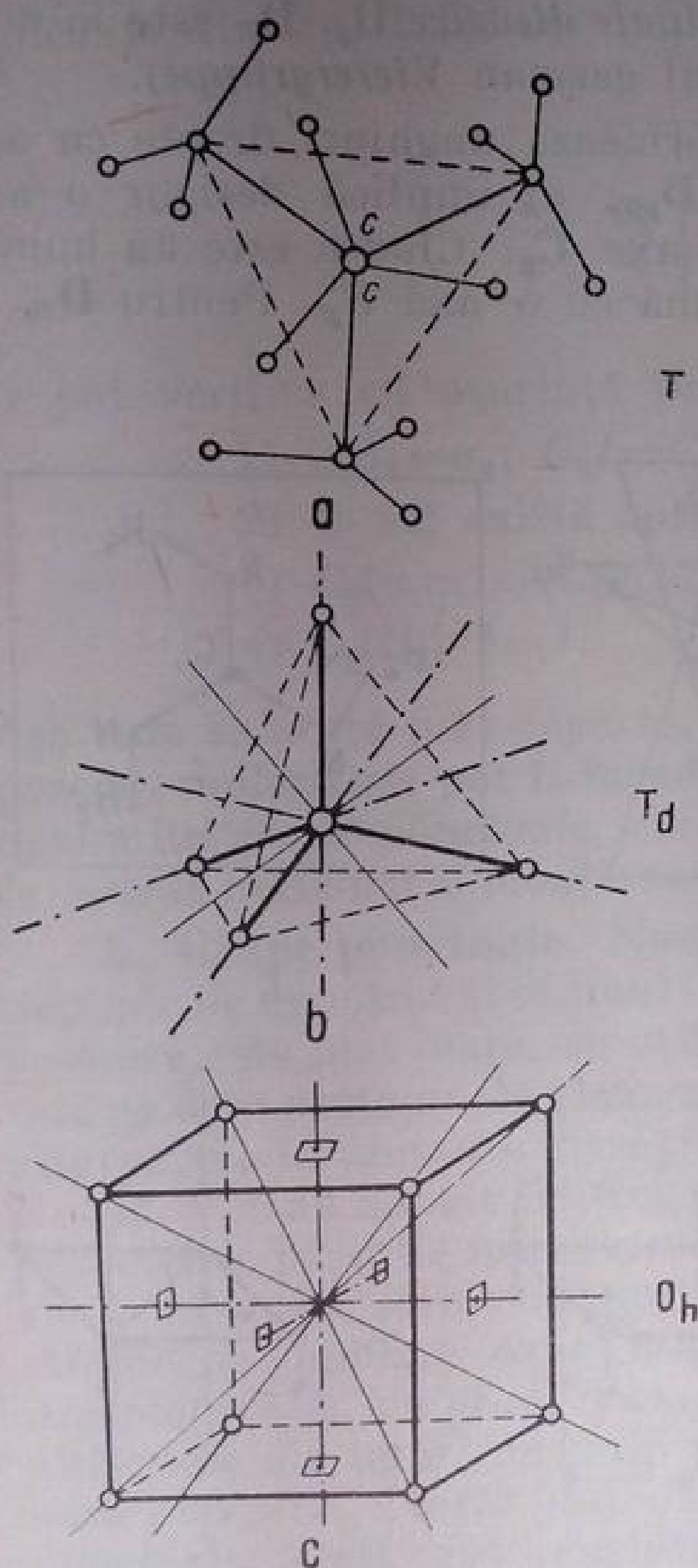


Fig. 1.29. Molecule care aparțin unor grupe punctuale cubice:

a — neopentan; b — metan; c — cuban [1b].

În fig. I.29 sînt redat schematic trei molecule care aparțin grupelor punctuale cubice. Tabela I.4 cuprinde elementele de simetrie ale principalelor grupe punctuale care prezintă importanță pentru cercetarea structurilor moleculare.

Tabela I.4

Principalele grupe punctuale¹

Grupa punctuală	Elemente de simetrie				Exemple
	C_p	S_p	σ	i	
C_1	(C_1)	—	—	—	CHFCIBr, alcool butilic secundar, molecule cu C asimetric
C_2	C_{2z}	—	—	—	H_2O_2 neplanară (fig. I.28, a), $ClHC=CHCl$
C_3	C_{3z}	—	—	—	$[H_3C-CCl_3]$ parțial rotit]
$D_2 \equiv V$	$3C_2 \perp$	—	—	—	$[H_2C=CH_2]$ neplanară]
D_3	$3C_2 \perp C_{3z}$	—	—	—	$[C_2H_6]$ parțial rotit]
$S_2(C_i)$	—	S_{2z}	—	i	$ClBrHC-CHBrCl$ (<i>anti</i>) (fig. I. 28, b)
S_4	(C_{2z})	S_{4z}	—	—	
$(C_s)(C_{1h})$	—	—	σ	—	$H_2C=CHCl$, $C_4H_4Br_4$ (fig. I.28, g)
$(S_1)(C_{1v})$					
C_{2h}	C_{2z}	(S_{2z})	σ_h	i	<i>trans</i> - $ClHC=CHCl$ (fig. I.26, c), <i>anti</i> -triciclooctadienă (C_8H_8), (fig. I.42)
C_{3h}	C_{3z}	(C_{3z})	σ_h	—	$C_4H_4Br_4$ (fig. I.28, f) $C^+(NH_2)_3$ (fig. I.28, c), 1,3,5 —
C_{2v}	C_{2z}	—	$2\sigma_v$	—	$C_6H_3(CH_3)_3$ CH_2Cl_2 , <i>sin</i> -triciclooctadienă (C_8H_8)
C_{3v}	C_{3z}	—	$3\sigma_v$	—	$CHCl_3$, CH_3Cl , NH_3 , H_3C-CCl_3
C_{4v}	C_{4z}	—	$4\sigma_v$	—	$C_4H_4Br_4$ (fig. I.28, d)
C_{6v}	C_{6z}	—	$6\sigma_v$	—	$[C_6H_6]$ cu C_6 și H_6 în plane diferite]
$C_{\infty v}$	C_{∞}	—	$\infty\sigma_v$	—	HCN (fig. I.26, g), $HC\equiv CCl$, COS
$D_{2h} \equiv V_h$	$3C_2 \perp$	—	$3\sigma_v \perp$	i	$H_2C=CH_2$ (fig. I.26, b)
D_{3h}	$C_{3z}, 3C_2 \perp C_{3z}$	—	$\sigma_h, 3\sigma_v$	—	BCl_3 (fig. I.26, e); C_2H_6 (eclipsat); 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$
D_{4h}	$C_{4z}, 4C_2 \perp C_{4z}$	(S_{4z})	$\sigma_h, 4\sigma_v$	i	Ciclobutan plan, ciclobutadienă
D_{5h}	$C_{5z}, 5C_2 \perp C_{5z}$	(S_{5z})	$\sigma_h, 5\sigma_v$	—	[Ciclopentan plan, simetric]
D_{6h}	$C_{6z}, 6C_2 \perp C_{6z}$	(S_{6z})	$\sigma_h, 6\sigma_v$	i	Benzen; C_6Cl_6
$D_{\infty h}$	$C_{\infty}, \infty C_2 \perp C_{\infty}$	(S_{∞})	$\sigma_v, \sigma_h \perp C_{\infty}$	i	CO_2 (fig. I.26, h); C_2H_2
$D_{2d} \equiv V_d$	$2C_2 \perp S_{4z}(C_{2z})$	S_{4z}	$2\sigma_d$	—	$C_4H_4Br_4$ (fig. I.28, e); $H_2C=C=CH_2$
$D_{3d}(S_{6v})$	$3C_2 \perp S_{6z}(C_{3z})$	S_{6z}	$3\sigma_d$	i	C_2H_6 intercalat; ciclohexan
$D_{4d}(S_{8v})$	$C_4, 4C_2 \perp C_4(C_2)$	$S_8(C_4)$	$4\sigma_d$	—	S_8 (octagon în formă de coroană)
T	$4C_3, 3C_2 \perp$	—	—	—	$C(CH_3)_4$ asimetric (fig. I.29, a)
T_d	$4C_3, 3C_2 \perp$	$3S_4(C_2)$	6σ	—	CH_4 (fig. I.29, b); CCl_4 ; P_4 ; $C(CH_3)_4$ <i>simetric</i>
O_h	$3C_4 \perp, 4C_3$	$4S_6(C_3)$	$3\sigma_h \perp C_4$	i	Cuban (fig. I.29, c); SF_6
	$3C_2(C_4), 6C_2$	$3S_4(C_4)$	$6\sigma_v \perp C_2$		$[PtCl_6]^{2-}$

¹ Semnul \perp arată perpendicularitatea între elemente de același fel ($3C_2 \perp$) sau între elemente diferite ($3C_2 \perp C_{3z}$). Configurațiile date ca exemple între paranteze drepte sînt improbabile.

2. Rotația moleculelor poliatomice. Spectre de rotație

Ca și în cazul moleculelor biatomice, factorul esențial în determinarea spectrelor de rotație ale moleculelor poliatomice este *momentul de inerție în jurul celor trei axe principale A, B, C* (fig. I.16). În moleculele simetrice, axele de simetrie sînt întotdeauna axe principale iar planele de simetrie sînt perpendiculare pe axele principale.

În cazul cel mai simplu al moleculelor poliatomice liniare (HCN, C₂H₂ etc.), numai unul (I_B) dintre cele trei momente de inerție principale I_A, I_B, I_C este luat în considerație (v.p. 31). Energia de rotație a unui astfel de sistem este dată de ecuația:

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1), \quad (I.88)$$

întrutotul asemănătoare cu (I.24), în care $J=0,1,2,\dots$ iar

$$I_B = \sum_i m_i r_i^2.$$

În această relație m_i sînt masele atomice situate la distanțele r_i de centrul de greutate (de axa de rotație).

Frecvența tranziției rotaționale $J \rightarrow J+1$ este:

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1). \quad (I.89)$$

Spectrul de rotație al moleculelor poliatomice liniare este format dintr-o serie de linii echidistante a căror separare (în cm⁻¹) dă valoarea lui I_B . Dacă se ține seamă și de influența forței centrifuge,

$$\nu = 2B(J+1) - 4D_{cf}(J+1)^3, \quad (I.90)$$

unde D_{cf} este mult mai mic decît B (v.p. 34). Moleculele poliatomice liniare pot aparține grupelor punctuale C_{∞v} și D_{∞h} (v. fig. I.26, *g* și *h*). Moleculele cu centru de simetrie din grupa D_{∞h} nu au spectru de rotație deoarece sînt lipsite de moment electric permanent.

O moleculă în care două din cele trei momente principale de inerție sînt egale între ele constituie un *giroscop (rotator) simetric* (v.p. 47). Cele două momente de inerție principale egale între ele se notează cu I_B , iar cel de-al treilea (în jurul axei figurii) cu I_A . În cazul $I_A < I_B$, rotatorul are o formă alungită; în cazul $I_A > I_B$, el este *aplatisat*. Nivelele de energie ale giroscopului simetric poliatomic sînt date de aceeași formulă ca în cazul moleculelor biatomice în care numărul cuantic Λ este înlocuit cu K , numărul cuantic al componentei momentului unghiular din jurul axei figurii:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2, \quad (I.91)$$

A și B sînt date de relațiile (I.77). În cazul moleculelor poliatomice, A și B sînt însă de același ordin de mărime, deoarece momentul de inerție I_A rezultă prin rotirea unor nuclee (nu electroni, v.p. 47) în jurul axei

figurii. Se poate considera, în primă aproximație, că nu există un moment unghiular electronic în jurul acestei axe. Numărul cuantic K poate lua valorile $0, 1, 2, \dots, J$; el constituie o măsură a vitezei cu care molecula se rotește în jurul axei figurii. Regulile de selecție ale giroscopului simetric avînd un moment electric de-a lungul axei figurii sînt:

$$\Delta J = 1 \text{ și } \Delta K = 0. \quad (I.92)$$

Deoarece K nu poate varia, la efectuarea diferenței termenilor spectrali termenul al doilea din formula (I.91) se anulează. Frecvențele rotatorului rigid simetric sînt date în acest caz de relația (I.89), iar spectrul rezultat este format, ca și în cazul moleculelor liniare, dintr-o serie de linii echidistante. Rotatorul rigid constituie un model corespunzător pentru majoritatea moleculelor simple. Dacă se ține seamă de influența forței centrifuge, liniile spectrale nu mai sînt echidistante. Fiecare linie cu $J > 0$ se scindează în $J+1$ linii corespunzătoare valorilor lui K . Efectul acesta este însă atît de mic încît este practic inobservabil.

Din cele arătate la paragraful 1 al acestui capitol (simetria moleculară, p. 56) rezultă că pot constitui un *rotator simetric propriu-zis* numai moleculele care au o axă C_3 sau de ordin superior. Această axă este unica axă de simetrie și momentul electric existent trebuie să fie orientat de-a lungul său. Molecula de CH_3Cl constituie un exemplu tipic de *rotator simetric alungit*; C_6H_6 și BF_3 sînt exemple de *rotator simetric aplatisat*. Dintre puținele cazuri de molecule ale căror spectre în infraroșul îndepărtat (peste 70μ) au fost determinate experimental, se citează NH_3 , ND_3 și PH_3 .

Există și molecule mai puțin simetrice sau chiar asimetrice, în care două din cele trei momente de inerție pot fi în mod *accidental* egale între ele. Spectrul unui *rotator simetric accidental* nu este tot atît de simplu ca al unui rotator simetric propriu-zis din cauza complicării regulilor de selecție.

Dacă o moleculă are două sau mai multe axe C_3 sau de ordin superior ea constituie un *rotator sferic* în care $I_A = I_B = I_C$. Din această categorie fac parte toate moleculele care aparțin grupelor punctuale cubice (de exemplu CH_4 , CCl_4 etc.). Lipsa evidentă a unui moment electric permanent face ca aceste molecule să nu absoarbă în infraroșul îndepărtat sau în domeniul microundelor. Numai unele molecule, mai puțin simetrice, care ar constitui un *rotator sferic accidental*, ar putea avea spectre de rotație corespunzătoare; nu se cunosc însă pînă în prezent astfel de molecule.

Este evident că majoritatea moleculelor aparțin așa-numitei clase a *rotatorului asimetric*. Aceste molecule au cel mult una sau mai multe axe de ordinul doi și au cele trei momente principale de inerție diferite. Teoria nivelelor de energie rotațională a unor astfel de molecule duce la ecuații mult mai complicate decît cele descrise mai sus. Însăși abordarea acestui subiect depășește cadrul lucrării de față.

Se menționează încă o dată că majoritatea spectrelor de rotație aparțin domeniului microundelor.

3. Vibrația moleculelor poliatomice

a. Modelul mecanic al moleculei. Pentru descrierea mișcărilor de vibrație din moleculele poliatomice se pot folosi *modele mecanice* alcătuite din mase sferice proporționale cu masele atomilor respectivi; aceste sfere sînt legate între ele prin arcuri simple a căror lungime și constantă de forță sînt proporționale cu distanțele interatomice și cu forțele legăturilor chimice corespunzătoare. Unghiurile dintre legături sînt aceleași în model ca și în molecula reală.

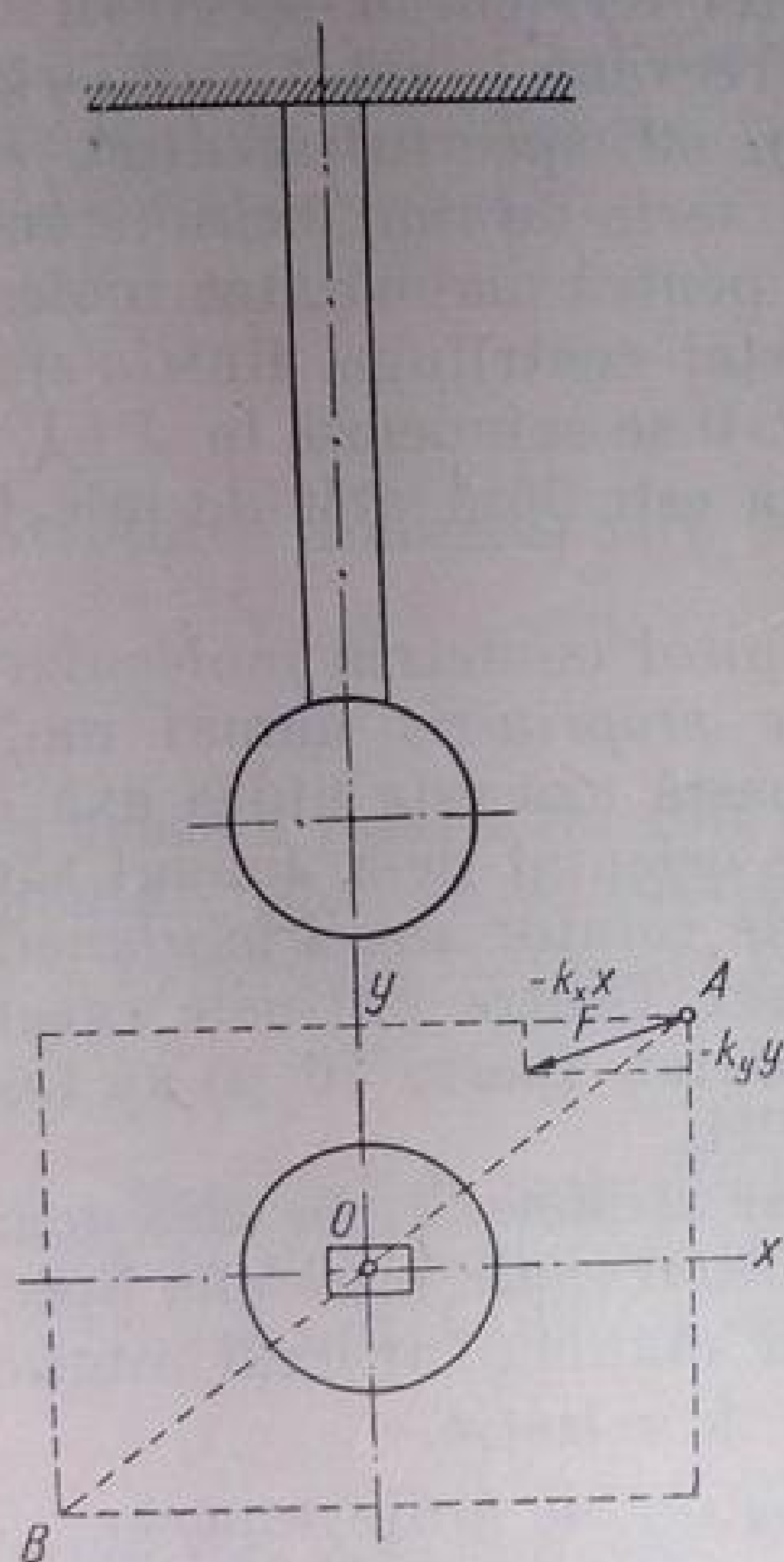


Fig. 1.30. Masa m suspendată la capătul unei bare elastice [1b].

b. Moduri normale de vibrație. Vibrații degenerate. Se alege întâi cazul simplu al vibrației unei singure mase m , suspendată la capătul unei bare elastice omogene cu secțiune dreptunghiulară (fig. 1.30).

Dacă se deplasează această masă la o mică distanță de poziția de echilibru, de-a lungul axei Ox , lăsînd-o apoi să se miște liber, ea va efectua o *oscilație armonică liniară* a cărei frecvență este $\nu'_x = \frac{1}{2\pi} (k_x/m)^{1/2}$; k_x este constanta de forță în direcția Ox , iar $-k_x x$ este forța elastică rezultată în urma deplasării în poziția x . Dacă se repetă experiența în direcția Oy , are loc de asemenea, o oscilație armonică cu frecvența $\nu'_y = \frac{1}{2\pi} (k_y/m)^{1/2}$. În cazul în care bara elastică are secțiunea dreptunghiulară, $\nu'_x \neq \nu'_y$ ($\nu'_y < \nu'_x$).

Dacă deplasarea inițială a masei m se face într-o altă direcție decît x sau y , forța elastică F nu mai este orientată către O , deoarece $k_x \neq k_y$; mobilul execută în acest caz o mișcare mult mai complicată decît oscilația armonică liniară, reprezentată prin *figura lui Lissajous*. Componentele x și y ¹ ale acestei mișcări sînt totuși armonice liniare:

$$x = x_0 \cos 2\pi \nu'_x t, \quad y = y_0 \cos 2\pi \nu'_y t, \quad (1.93)$$

unde x_0 și y_0 sînt coordonatele punctului de plecare A a mobilului. Mișcarea Lissajous este rezultatul suprapunerii a două mișcări armonice liniare, de frecvențe diferite, denumite *vibrații normale* sau *moduri normale de vibrație* ale masei m ; x și y constituie *coordoatele normale*.

Există două posibilități de desfășurare a mișcărilor Lissajous: dacă raportul ν'_x/ν'_y este rațional, mobilul revine după un anumit timp în poziția inițială A și repetă întocmai mișcarea (fig. 1.31, a); dacă raportul frecvențelor este

¹ Teoretic poate exista și o componentă z (în direcția axei longitudinale), dar deoarece ν'_z este mult mai mare decît ν'_x și ν'_y , această componentă nu este luată, de obicei, în considerație.

irațional, mobilul nu va reveni niciodată pe propriile sale urme; acestea tind să acopere pînă la sfîrșit întreaga suprafață a dreptunghiului cu diagonala AB (fig. I.31, b).

Dacă secțiunea barei este un pătrat sau un cerc, frecvențele celor două componente ale mișcării sînt egale. Suprapunerea lor duce la o mișcare armonică liniară care, în anumite condiții (vibrația în fază a componentelor), poate fi considerată tot ca un mod normal și se numește *vibrație degenerată*. Dacă între componente există o diferență de fază, mobilul are o traiectorie eliptică (fig. I.31, c) sau circulară (cînd amplitudinile sînt egale și diferența

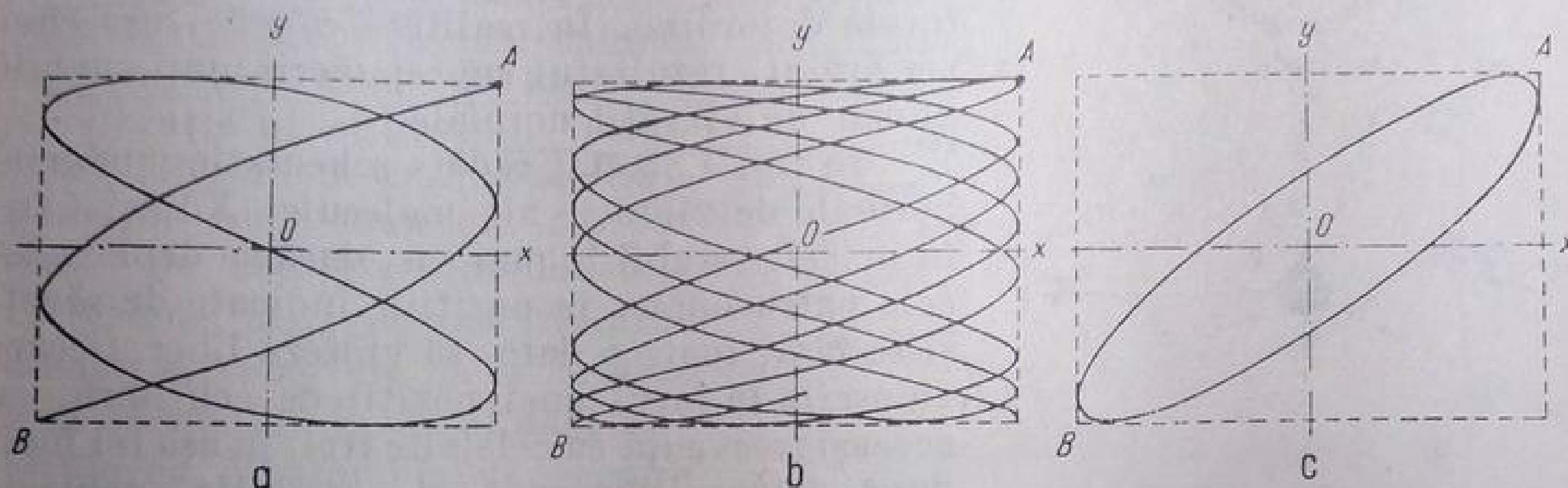


Fig. I. 31. Curbele mișcărilor Lissajous [1b].

de fază este de 90°). Pentru a putea include și aceste moduri în sfera noțiunii de *vibrație normală* trebuie să se renunțe la condiția identității fazelor.

Oricare ar fi secțiunea barei, mișcarea Lissajous este formată prin suprapunerea a două vibrații armonice liniare, reciproc perpendiculare.

c. Cuplaj vibrațional. Condiția de rezonanță. Dacă masa m este supusă unei oscilații forțate prin aplicarea unei forțe periodice cu frecvența ν'_f , amplitudinea oscilației forțate este maximă cînd ν'_f este egală cu ν'_x , respectiv ν'_y ; aceasta este condiția de rezonanță (în care cuplajul vibrațional este maxim). În cazul $\nu'_f = \nu'_x$, oscilațiile au loc numai în direcția x , iar în cazul $\nu'_f = \nu'_y$, oscilațiile au loc numai în direcția y , oricare ar fi direcția forței aplicate (cu condiția ca aceasta să aibă o componentă diferită de zero în direcția x , respectiv y).

d. Vibrațiile nucleelor într-un model molecular. În cele ce urmează se vor descrie mișcările nucleelor în modelul mecanic al moleculei plane tetraatomice XYZ_2 reprezentată în fig. I.32. În acest model sînt reprezentate atît forțele de legătură chimică cît și celelalte forțe (mult mai slabe) de atracție interatomică (*forțe de cîmp*). Dacă se menține grupa YZ_2 în poziție fixă și se deplasează X într-o altă direcție decît x , y sau z , rezultă o mișcare Lissajous foarte complicată care se desfășoară și în afara planului xOy , deoarece constanta de forță în direcția z este, în acest caz, de același ordin de mărime cu celelalte două. Fiecare dintre cele trei vibrații care compun mișcarea Lissajous constituie o oscilație armonică liniară (vibrație normală). Dacă se suprimă condiția de rigiditate a grupei YZ_2 , mișcarea Lissajous a particulei X nu va mai avea aceeași formă; mai mult decît atît, Y și cele două particule Z intră și ele în vibrație; în cele din urmă, fiecare dintre cele patru particule va executa

o mișcare Lissajous proprie, condiționată de mărimea și de direcția forțelor care o leagă de celelalte trei. Există anumite moduri de deplasare concomitentă a particulelor în urma cărora rezultă, ca și în cazul unei singure particule, moduri normale de vibrație care sînt caracterizate de faptul că fiecare particulă execută o mișcare armonică liniară cu aceeași frecvență și în aceeași fază cu celelalte particule. Cu alte cuvinte, fiecare nucleu atinge poziția deplasării maxime sau trece prin poziția de echilibru în același timp cu ceilalți. Amplitudinile pot fi (și, de obicei, sînt) diferite.

Datorită mișcărilor Lissajous, vibrația întregului model pare să se desfășoare la întîmplare și în totală dezordine. În realitate ea este, așa cum s-a arătat, rezultatul suprapunerii unui anumit număr de vibrații normale.

În fig. I.33 sînt redată schematic modurile normale de vibrație ale moleculei XYZ_2 . Conform celor stabilite mai sus, dacă se deplasează cele patru nuclee în pozițiile indicate de săgeți și se lasă, toate o dată, să vibreze liber, fiecare va oscila în jurul unei poziții de echilibru, cu aceeași frecvență ca celelalte trei, în așa fel încît după fiecare perioadă de oscilație, nucleele vor ocupa pozițiile inițiale. În fig. I.33 nu sînt redată decît săgețile care arată deplasările

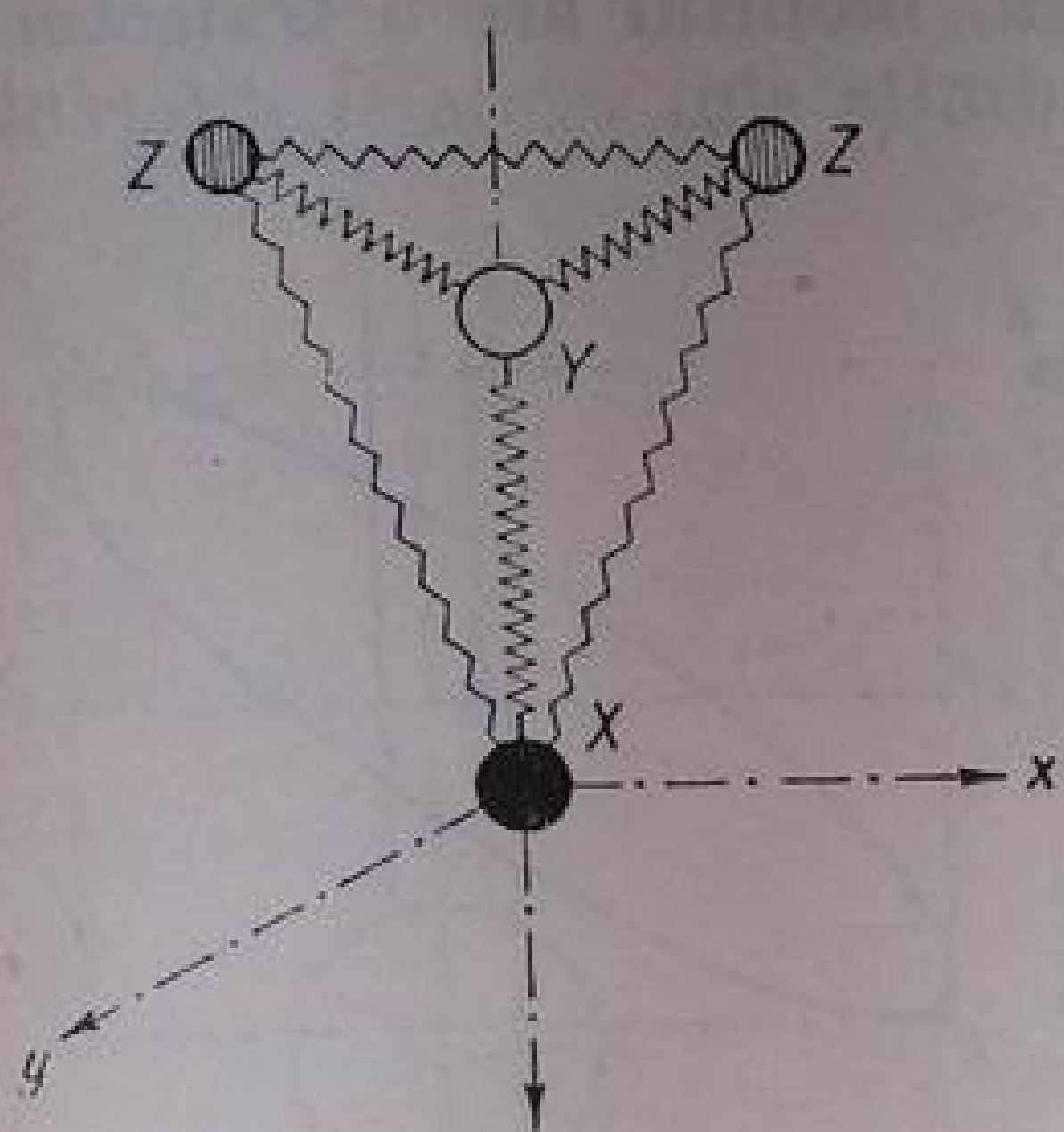


Fig. I. 32. Modelul mecanic al moleculei XYZ_2 [1b].

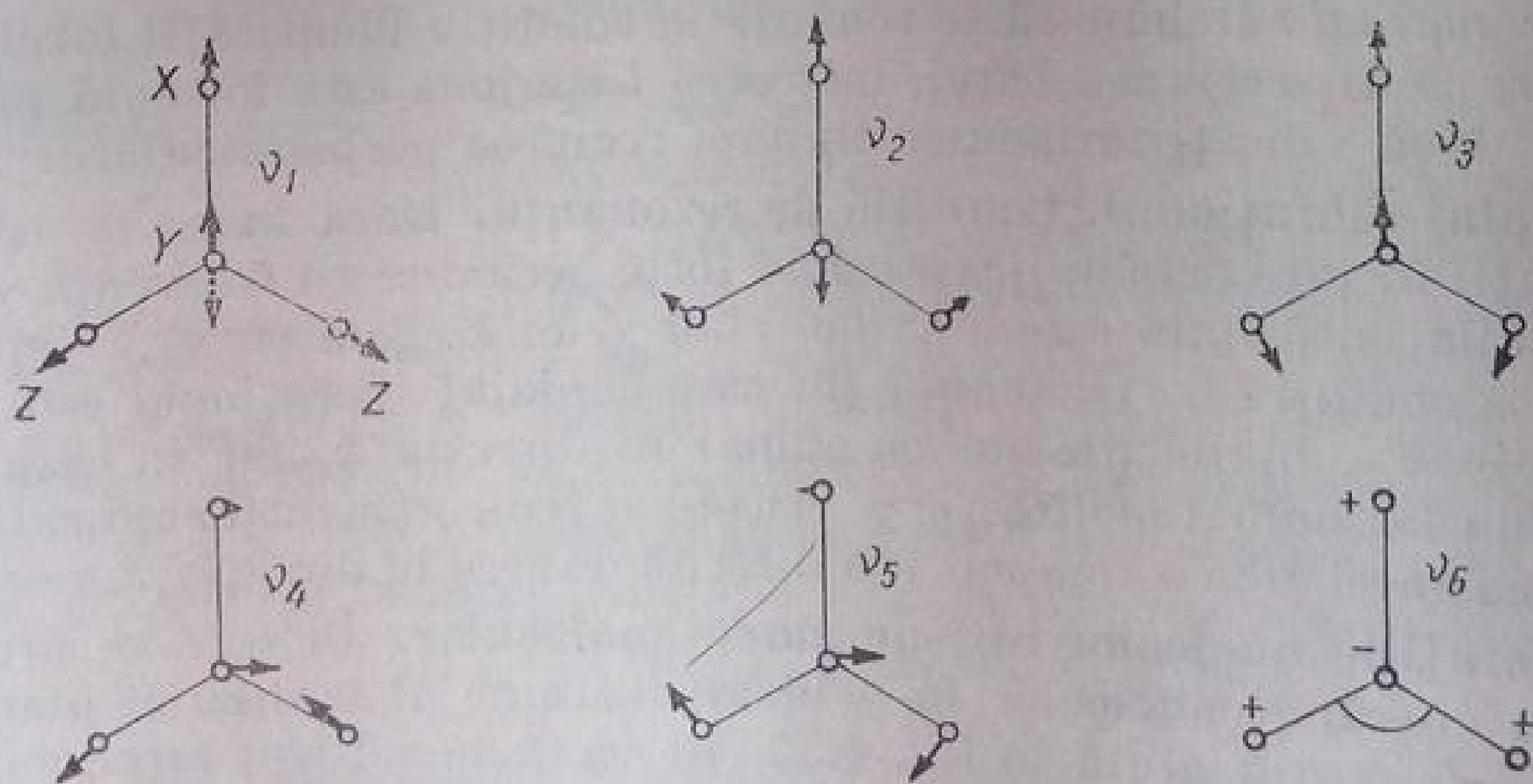


Fig. I.33. Modurile normale de vibrație ale moleculei XYZ_2 . Semnul plus arată deplasarea deasupra planului figurii, iar semnul minus deplasarea dedesubtul acestui plan.

inițiale necesare pentru realizarea modurilor normale de vibrație. Oscilația completă în jurul poziției de echilibru este reprezentată numai în cazul atomului central din vibrația v_1 cu ajutorul unei săgeți suplimentare punctate. Nu se arată aici cum se pot calcula aceste deplasări inițiale caracteristice. Este important să se rețină că săgețile respective sînt vectori ale căror lungimi

relative dau vitezele și amplitudinile relative ale nucleelor. Ele sînt astfel orientate încît centrul de greutate al moleculei nu își modifică poziția; cu alte cuvinte nu rezultă *mișcări de translație* ale moleculei rigide, în care nu mai au loc mișcări relative. De asemenea, din orientarea vectorilor nu trebuie să rezulte o *mișcare de rotație* a moleculei în jurul centrului de greutate deoarece și acest mod exclude mișcările relative ale nucleelor (vibrația) din moleculă. În fig. I.34 sînt redată modurile normale de translație T și de rotație R ale moleculei XY_3 .

e. **Grade de libertate.** Numărul vibrațiilor normale corespunde numărului de grade de libertate de vibrație al sistemului (moleculei). Pentru descrierea mișcării atomilor unei molecule se pot alege, de exemplu, coordonatele carteziene, x_k, y_k, z_k ale fiecărui nucleu k , raportate la o origine fixă în spațiu. În cazul unei molecule cu N atomi sînt necesare $3N$ coordonate; molecula are, deci, $3N$ grade de libertate. Dintre acestea, trei sînt *grade de libertate de translație* și trei, *grade de libertate de rotație* (v. fig. I.34).

Rezultă că o moleculă neliniară cu N atomi nu poate avea decît $3N-6$ grade de libertate de vibrație și tot atîtea moduri normale de vibrație. Astfel, molecula tetraatomică reprezentată în fig. I.32 are $3 \times 4 - 6 = 6$ moduri normale de vibrație, reprezentate în fig. I.33. În moleculele liniare, rotația în jurul axei internucleare nu modifică nici una din coordonatele atomilor, astfel încît există numai două grade de libertate de rotație; prin urmare, moleculele liniare au $3N-5$ grade de libertate de vibrație și tot atîtea moduri normale de vibrație. Astfel, molecula triatomică liniară XY_2 (CO_2) din fig. I.24 are $3 \times 3 - 5 = 4$ moduri normale de vibrație. Dintre acestea, două (ν_{2a} și ν_{2b}) care au aceeași frecvență, constituie un mod *dublu degenerat*. În cele mai multe reprezentări schematice se redă numai una din componentele vibrației dublu degenerate.

Se poate face o verificare experimentală a celor arătate, cu ajutorul efectului stroboscopic (privind modelul mecanic într-o cameră obscură la o lumină care poate fi aprinsă și stinsă cu frecvență reglabilă). În acest caz se obțin $3N-6$ (sau $3N-5$) frecvențe de iluminare, la care observatorului i se pare că masele sferice ale modelului stau pe loc. Acest fenomen se explică prin faptul că, indiferent de amplitudinea și direcția de mișcare a fiecărei particule, acestea vibrînd în fază sînt mereu surprinse în același loc dacă sînt ilumi-

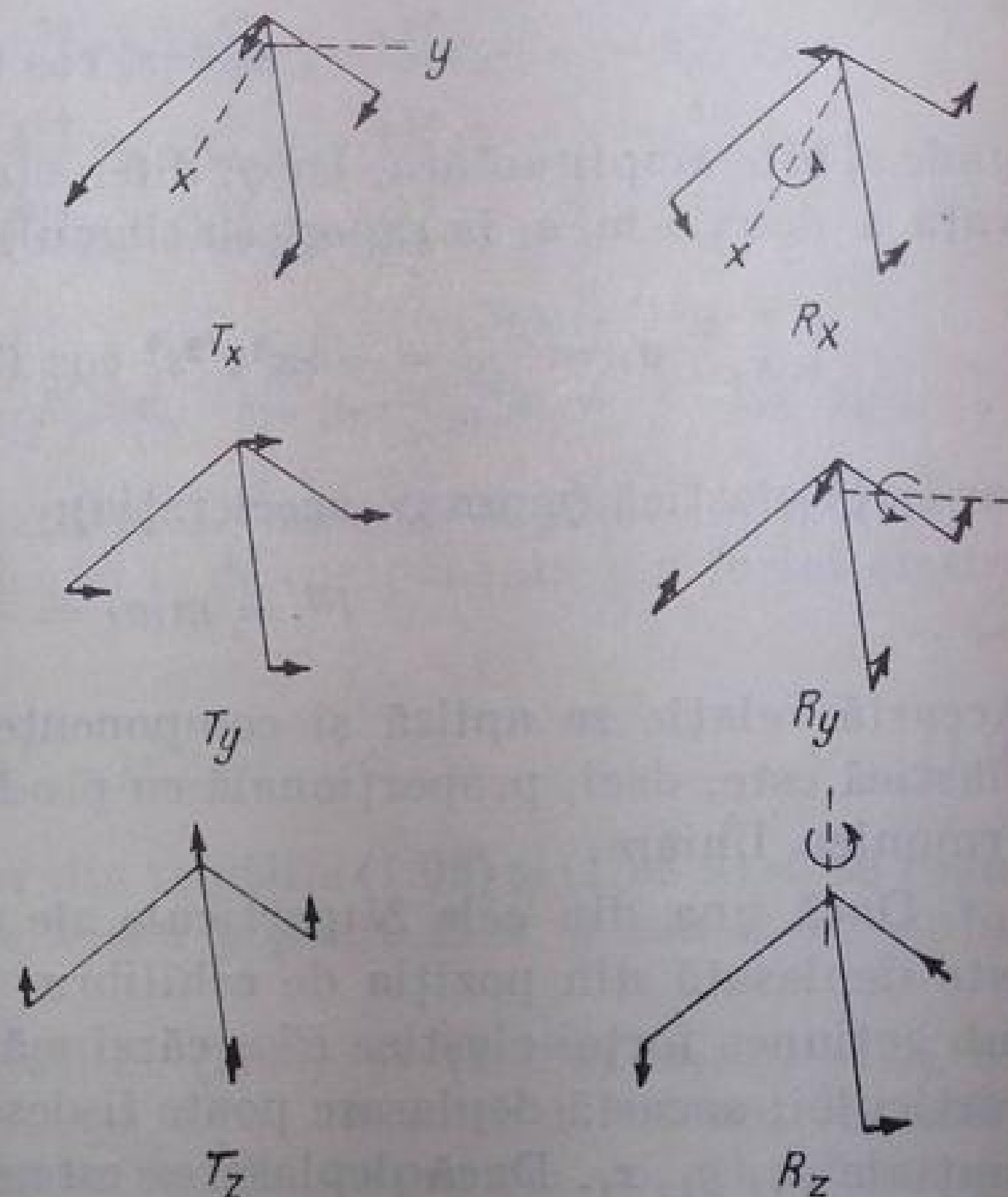


Fig. I.34. Modurile normale de translație și rotație ale moleculei XY_3 .

nate cu o frecvență egală cu a modului normal de vibrație corespunzător. Dacă, datorită simetriei modelului (moleculii) ar exista moduri degenerate, s-ar obține, în funcție de gradul de degenerare, mai puțin decât $3N-6$ frecvențe normale (de exemplu 3, în loc de 4, la CO_2 și 4, în loc de 9, la CH_4). Formularea matematică (în mecanica clasică) ar duce la aceleași rezultate.

f. **Calculul frecvențelor de vibrație.** Într-o mișcare armonică liniară, deplasarea s_i a particulei i la momentul t este:

$$s_i = s_i^0 \cos(2\pi\nu' t + \varphi), \quad (1.94)$$

unde s_i^0 este amplitudinea, iar φ , diferența de fază. Accelerația particulei (derivata a doua a lui s_i în raport cu timpul) este:

$$a_i = \frac{d^2 s_i}{dt^2} = -4\pi^2 \nu'^2 s_i^0 \cos(2\pi\nu' t + \varphi) = -4\pi^2 \nu'^2 s_i, \quad (1.95)$$

iar forța elastică (masa \times accelerația):

$$F^i = m_i a_i = -4\pi^2 \nu'^2 m_i s_i. \quad (1.96)$$

Această relație se aplică și componentelor mișcării în orice direcție. Forța elastică este, deci, proporțională cu produsul $m_i s_i$ în orice moment al mișcării armonice liniare.

Dacă una din cele N particule ale unui sistem (de exemplu particula 1) este deplasată din poziția de echilibru, ea tinde să revină în această poziție sub acțiunea forței elastice F^1 a cărei mărime este proporțională cu deplasarea particulei; această deplasare poate fi descrisă cu ajutorul celor trei coordonate spațiale x_1, y_1, z_1 . Dacă deplasarea este suficient de mică (mișcare armonică), cele trei componente ale lui F^1 pot fi descrise într-un sistem de trei ecuații liniare:

$$\begin{aligned} F_x^1 &= -k_{xx}^{11} x_1 - k_{xy}^{11} y_1 - k_{xz}^{11} z_1, \\ F_y^1 &= -k_{yx}^{11} x_1 - k_{yy}^{11} y_1 - k_{yz}^{11} z_1, \\ F_z^1 &= -k_{zx}^{11} x_1 - k_{zy}^{11} y_1 - k_{zz}^{11} z_1, \end{aligned} \quad (1.97)$$

în care $k_{xx}^{11}, k_{yy}^{11}, \dots$ sînt constante de forță. Dacă se deplasează simultan toate particulele din poziția de echilibru, în determinarea forței elastice a fiecărei particule intervin influențele mai mult sau mai puțin importante ale tuturor celorlalte particule. Păstrînd în continuare condiția amplitudinilor suficient de mici, se poate scrie:

$$\begin{aligned} F_x^1 &= -k_{xx}^{11} x_1 - k_{xy}^{11} y_1 - k_{xz}^{11} z_1 - k_{xx}^{12} x_2 - k_{xy}^{12} y_2 - k_{xz}^{12} z_2 - \dots - k_{xz}^{1N} z_N, \\ F_y^1 &= -k_{yx}^{11} x_1 - k_{yy}^{11} y_1 - k_{yz}^{11} z_1 - k_{yx}^{12} x_2 - k_{yy}^{12} y_2 - k_{yz}^{12} z_2 - \dots - k_{yz}^{1N} z_N, \\ F_z^1 &= -k_{zx}^{11} x_1 - k_{zy}^{11} y_1 - k_{zz}^{11} z_1 - k_{zx}^{12} x_2 - k_{zy}^{12} y_2 - k_{zz}^{12} z_2 - \dots - k_{zz}^{1N} z_N. \end{aligned} \quad (1.98)$$

Pentru fiecare dintre celelalte particule ale sistemului se obțin ecuații asemănătoare:

$$\begin{aligned} F_x^2 &= -k_{xx}^{21} x_1 - k_{xy}^{21} y_1 - k_{xz}^{21} z_1 - k_{xx}^{22} x_2 - k_{xy}^{22} y_2 - k_{xz}^{22} z_2 - \cdots - k_{xz}^{2N} z_N, \\ F_y^2 &= -k_{yx}^{21} x_1 - k_{yy}^{21} y_1 - k_{yz}^{21} z_1 - k_{yx}^{22} x_2 - k_{yy}^{22} y_2 - k_{yz}^{22} z_2 - \cdots - k_{yz}^{2N} z_N, \\ F_z^2 &= -k_{zx}^{21} x_1 - k_{zy}^{21} y_1 - k_{zz}^{21} z_1 - k_{zx}^{22} x_2 - k_{zy}^{22} y_2 - k_{zz}^{22} z_2 - \cdots - k_{zz}^{2N} z_N, \\ F_x^3 &= -k_{xx}^{31} x_1 - k_{xy}^{31} y_1 - k_{xz}^{31} z_1 - k_{xx}^{32} x_2 - k_{xy}^{32} y_2 - k_{xz}^{32} z_2 - \cdots - k_{xz}^{3N} z_N, \\ F_y^3 &= -k_{yx}^{31} x_1 - k_{yy}^{31} y_1 - k_{yz}^{31} z_1 - k_{yx}^{32} x_2 - k_{yy}^{32} y_2 - k_{yz}^{32} z_2 - \cdots - k_{yz}^{3N} z_N, \\ F_z^3 &= -k_{zx}^{31} x_1 - k_{zy}^{31} y_1 - k_{zz}^{31} z_1 - k_{zx}^{32} x_2 - k_{zy}^{32} y_2 - k_{zz}^{32} z_2 - \cdots - k_{zz}^{3N} z_N, \\ &\vdots \\ F_z^N &= -k_{zx}^{N1} x_1 - k_{zy}^{N1} y_1 - k_{zz}^{N1} z_1 - k_{zx}^{N2} x_2 - k_{zy}^{N2} y_2 - k_{zz}^{N2} z_2 - \cdots - k_{zz}^{NN} z_N. \end{aligned} \quad (I.98 \text{ a})$$

În ecuațiile de mai sus, k_{xy}^{il} arată în ce măsură depinde componenta x a forței care acționează asupra particulei i , de componenta y a forței elastice a particulei l .

Se poate demonstra egalitatea:

$$k_{xy}^{il} = k_{yx}^{li}. \quad (\text{I.99})$$

Aceasta face ca numărul coeficienților din relațiile (I.98) și (I.98 a) să se reducă simțitor (relația de mai sus, în care x sau y poate fi x , y sau z , se aplică pentru orice valori ale lui i sau l).

Se subliniază faptul că în relațiile (I.98) și (I.98a) x_i , y_i și z_i sînt coordonatele deplasării particulei i , cu alte cuvinte coordonatele acestei particule într-un sistem a cărui origine se află în poziția de echilibru a particulei; acesta este diferit pentru diferite particule.

Condițiile care trebuie să fie îndeplinite pentru ca toate particulele din sistemul caracterizat mai sus să execute concomitent o mișcare armonică liniară cu o frecvență comună (un mod normal de vibrație) se pot stabili înlocuind componentele forțelor elastice din relațiile (I.98) și (I.98a) cu valorile corespunzătoare conform relației (I.96); se obține astfel sistemul de ecuații:

$$\begin{aligned} 4\pi^2\nu'^2 m_1 x_1 &= k_{xx}^{11} x_1 + k_{xy}^{11} y_1 + k_{xz}^{11} z_1 + k_{xx}^{12} x_2 + \dots + k_{xz}^{1N} z_N \\ 4\pi^2\nu'^2 m_1 y_1 &= k_{yx}^{11} x_1 + k_{yy}^{11} y_1 + k_{yz}^{11} z_1 + k_{yx}^{12} x_2 + \dots + k_{yz}^{1N} z_N \\ 4\pi^2\nu'^2 m_1 z_1 &= k_{zx}^{11} x_1 + k_{zy}^{11} y_1 + k_{zz}^{11} z_1 + k_{zx}^{12} x_2 + \dots + k_{zz}^{1N} z_N \\ 4\pi^2\nu'^2 m_2 x_2 &= k_{xx}^{21} x_1 + k_{xy}^{21} y_1 + k_{xz}^{21} z_1 + k_{xx}^{22} x_2 + \dots + k_{xz}^{2N} z_N \\ &\vdots \\ 4\pi^2\nu'^2 m_N z_N &= k_{zx}^{N1} x_1 + k_{zy}^{N1} y_1 + k_{zz}^{N1} z_1 + k_{zx}^{N2} x_2 + \dots + k_{zz}^{NN} z_N. \end{aligned} \quad (\text{I.100})$$

Un astfel de sistem de ecuații liniare, omogene, cu $3N$ necunoscute $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, z_N)$ are soluții finite numai dacă determinantul for-

mat din coeficienții săi este egal cu zero. Astfel, frecvențele normale sînt definite de condiția:

$$\begin{vmatrix} k_{xx}^{11} - 4\pi^2 \nu'^2 m_1 & k_{xy}^{11} & k_{xz}^{11} & k_{xx}^{12} & \dots & k_{xz}^{1N} \\ k_{yx}^{11} & k_{yy}^{11} - 4\pi^2 \nu'^2 m_1 & k_{yz}^{11} & k_{yx}^{12} & \dots & k_{yz}^{1N} \\ k_{zx}^{11} & k_{zy}^{11} & k_{zz}^{11} - 4\pi^2 \nu'^2 m_1 & k_{zx}^{12} & \dots & k_{zz}^{1N} \\ k_{xx}^{21} & k_{xy}^{21} & k_{xz}^{21} & k_{xx}^{22} - 4\pi^2 \nu'^2 m_2 & \dots & k_{xz}^{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{zx}^{N1} & k_{zy}^{N1} & k_{zz}^{N1} & k_{zx}^{N2} & \dots & k_{zz}^{NN} - 4\pi^2 \nu'^2 m_N \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{I.101})$$

Ecuția de mai sus este cunoscută sub denumirea de *ecuație seculară*. Ea este de ordinul $3N$ și are $3N$ rădăcini pentru ν'^2 . Dintre acestea au, bineînțeles, un sens fizic numai rădăcinile pozitive ale lui ν'^2 . În cazul moleculelor liniare, ecuația (I.101) are cinci soluții egale cu zero (corespunzătoare celor trei moduri de translație și două de rotație), iar în cazul moleculelor neliniare, șase asemenea soluții.

Se poate întîmpla ca două sau mai multe soluții să fie egale între ele sau, cu alte cuvinte, două sau mai multe vibrații să aibe aceeași frecvență; acestea sînt vibrațiile *degenerate*. Gradul de degenerare este egal cu numărul vibrațiilor care au frecvențe egale. Practic, se întîlnesc numai degenerări de gradul doi (vibrații *dublu-degenerate*) sau trei (vibrații *triplu-degenerate*). Este evident că o moleculă are cu atît mai multe vibrații degenerate cu cît este mai simetrică.

O dată cunoscute frecvențele normale, prin rezolvarea ecuației (I.101) pentru anumite valori date ale coeficienților k_{ij}^{il} , se poate determina forma fiecărui mod de vibrație normală (mărimea și direcția vectorilor deplasării), substituind pe ν' în (I.100) și rezolvînd sistemul în raport cu $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_N$.

Deoarece ecuațiile din (I.100) sînt omogene, se pot determina numai rapoartele dintre $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_N$. Fiind independent de timp pentru o frecvență dată, raportul $x_1:y_1:z_1:x_2:\dots:z_N$ dă de asemenea raportul dintre componentele amplitudinilor celor N particule; el dă totodată și raportul vitezelor în orice moment dat. Factorii de proporționalitate ai rapoartelor de mai sus (exprimate în coordonate carteziane) sînt cunoscuți sub denumirea de *coordonate normale*. Pentru scopul propus, în această lucrare nu este necesară descrierea detaliată a coordonatelor normale. Se menționează numai că ele pot fi obținute printr-o transformare liniară reversibilă a celor $3N$ coordonate carteziane ale deplasărilor fiecărei particule.

Valorile constantelor de forță k_{ij}^{il} pot fi determinate pe baze pur teoretice numai în puține cazuri (H_2O , H_3 , H_3^+); pentru celelalte molecule poli-observate experimental în baza relațiilor stabilite de ecuația seculară între frecvențe și constantele de forță. Există de asemenea o serie de formule empi-

Este evident că rezolvarea ecuației seculare (I.101) devine din ce în ce mai complicată pe măsură ce crește numărul de atomi din moleculă. Metodele obișnuite devin inaplicabile chiar pentru $N=4$, când ecuația seculară este de gradul 12. În general, numărul frecvențelor observate este mai mic decât al constantelor de forță. Pentru determinarea acestora (unul dintre principalele scopuri ale spectroscopiei în infraroșu și Raman) este deci necesar să se găsească ecuații suplimentare (ca cele obținute la efectul izotopic), care să completeze numărul necesar de frecvențe în ecuația seculară. Nu se vor descrie aici metodele aplicate pentru rezolvarea ecuației seculare. Acestea pot fi găsite în tratatele de specialitate citate la sfârșitul primei părți.

Un rol important în determinarea modurilor normale de vibrație îl are simetria vibrațiilor, strâns legată de simetria moleculară descrisă la p. 56. Proprietățile de simetrie aduc nu numai o considerabilă simplificare în ecuația seculară, dar și posibilitatea determinării numărului, uneori chiar a formei, modurilor normale de vibrație, prin aplicarea unei tehnici relativ simple care nu implică o cunoaștere amănunțită a teoriei matematice (teoria grupurilor) pe care se bazează.

În cele ce urmează se face o descriere calitativă a simetriei vibrațiilor moleculare și a modului de calcul al numărului de vibrații active în infraroșu pe baza simetriei moleculare.

g. Simetria vibrațiilor normale. Așa cum s-a arătat la p. 56, în urma aplicării operațiilor de simetrie, molecula (având nucleele fixate în poziția de echilibru) nu își schimbă configurația. Dacă se consideră însă molecula în stare de vibrație, deplasările transformate în urma aplicării unei operații de simetrie nu sînt în mod necesar aceleași cu cele dinaintea efectuării acelei operații.

Există trei posibilități de comportare a modurilor normale de vibrație față de o operație de simetrie dată: acestea pot rămîne neschimbate, pot să își schimbe numai semnul sau pot să se modifice și mai mult. Vibrațiile care nu își schimbă caracterul în urma aplicării operației de simetrie se numesc *simetrice*, iar cele care își schimbă numai semnul se numesc *antisimetrice* față de operația de simetrie dată. Pentru o vibrație *nedegenerată* nu există decât aceste două posibilități deoarece ea este caracterizată de un singur raport al coordonatelor de deplasare ale diferiților atomi, iar operația de simetrie poate cel mult să schimbe semnul coordonatelor normale respective. Astfel, în cazul moleculei XYZ_2 (fig. I.35), modurile ν_1 , ν_2 și ν_3 sînt simetrice față de operația C_{2z} (rotația de 180° a moleculei în jurul axei care trece prin X și Y), în timp ce ν_4 , ν_5 și ν_6 sînt antisimetrice (fig. I.35, b). ν_1 , ν_2 , ν_3 și ν_6 sînt simetrice față de σ_{xz} (reflexia moleculei în planul care trece prin XY, perpendicular pe planul moleculei; fig. I.35, c), în timp ce în modurile (antisimetrice) ν_4 și ν_5 direcțiile tuturor vectorilor de deplasare sînt inversate, cu alte cuvinte coordonatele normale corespunzătoare, ξ_4 și ξ_5 și-au schimbat semnul (au devenit negative) datorită unui decalaj de fază de 180° . Urmărind în fig. I.35, a efectul operației de simetrie σ_{yz} (ogindirea moleculei în propriul său plan), se poate stabili caracterul simetric al modurilor ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 și caracterul antisimetric al vibrației ν_6 față de această operație.

Din cele arătate mai sus rezultă următoarea regulă: un nucleu a cărui poziție de echilibru se află într-un plan de simetrie nu poate vibra decât în acest plan, dacă modul de vibrație este *simetric* în raport cu planul respectiv, sau *perpendicular* pe acest plan, dacă vibrația este *antisimetrică*. Dacă vibrația este raportată la o axă, nucleul oscilează numai *de-a lungul* acesteia în cazul

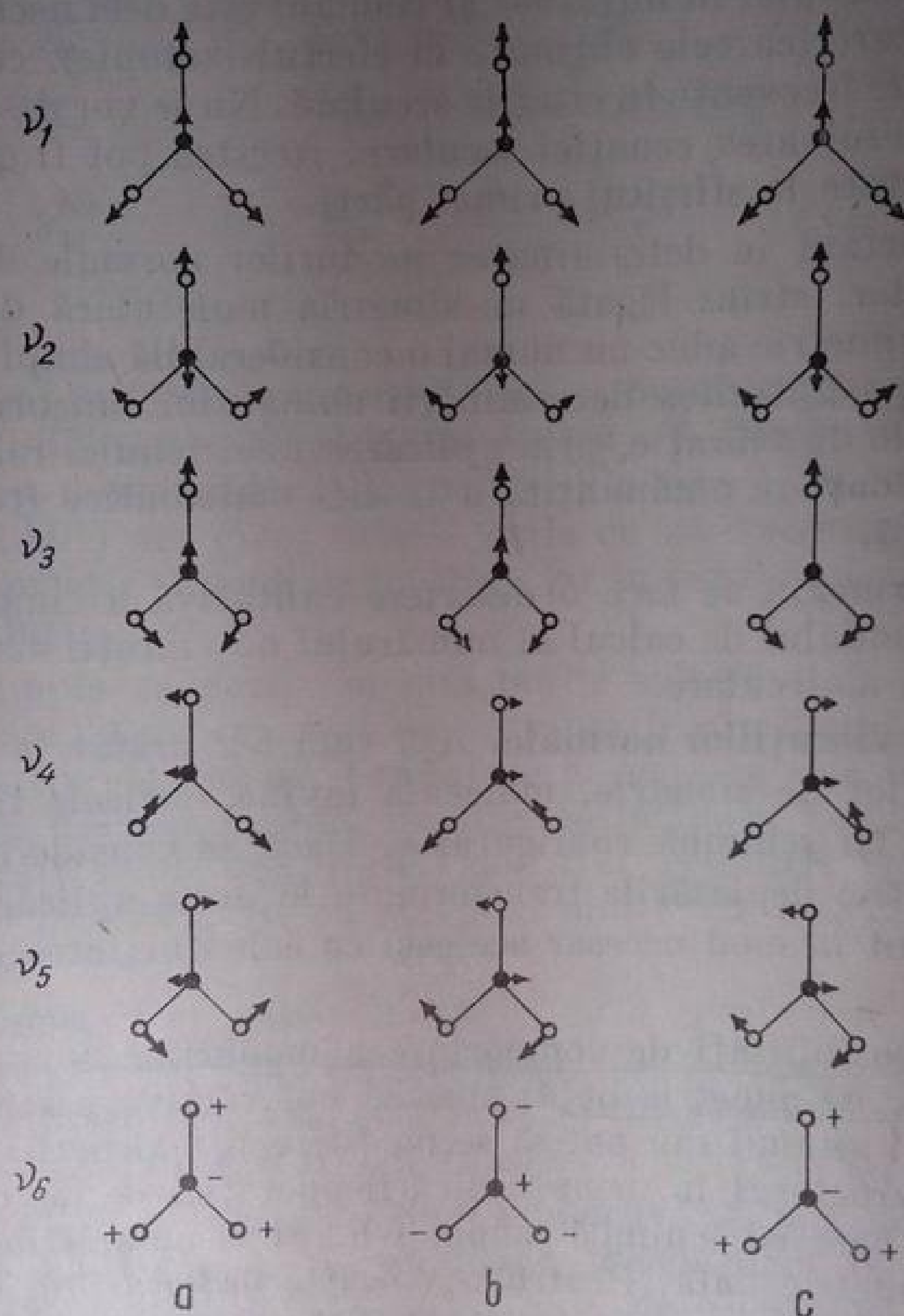


Fig. I. 35. Simetria modurilor normale de vibrație ale moleculei XYZ_2 :

a — înainte de aplicarea operațiilor de simetrie; b — după operația C_{2z} ; c — după operația σ_{xz} .

vibrației *simetrice* sau numai *perpendicular* pe axă, în cazul vibrației *antisimetrice*. Față de o axă C_p în care p este impar, o vibrație nedegenerată nu poate fi decât simetrică deoarece, dacă ar fi antisimetrică, după p rotații de $360/p$ grade în jurul axei (o rotație 2π) nu s-ar transforma în ea însăși; când p este un număr par, vibrația poate fi simetrică sau antisimetrică deoarece, în acest caz, după p rotații de $360/p$ grade ea revine la forma inițială.

Comportarea vibrațiilor degenerate față de diferite operații de simetrie este mult mai complicată. Descrierea acestora poate fi găsită în tratatele citate.

h. **Speciile de simetrie ale modurilor normale de vibrație.** Să reluăm discuția de mai sus în legătură cu modurile de vibrație ale moleculei XYZ_2 din fig. 1.35 și să transpunem această discuție în tabela 1.5 notînd cu $+1$ vibrațiile simetrice și cu -1 vibrațiile antisimetrice față de o operație dată.

Această tabelă constituie o formă abstractă de descriere a comportării moleculei în timpul vibrației sale. Setul de valori formate cu cantitățile $+1$ și -1 în dreptul fiecărui mod

de vibrație se numește *reprezentare ireductibilă* deoarece aceasta nu poate fi redusă la o formă mai simplă. Prin combinarea reprezentărilor ireductibile se poate obține orice altă *reprezentare reductibilă*. La aceste rezultate, obținute aici pe cale intuitivă, se ajunge pe cale matematică prin aplicarea

Tabela 1.5

	I	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
ν_1	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$
ν_2	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$
ν_3	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$
ν_4	$+1$	-1	-1	$+1$
ν_5	$+1$	-1	-1	$+1$
ν_6	$+1$	-1	$+1$	-1

teoriei grupurilor (v. tratatele citate la p. 104) în care cantitățile $+1$ sau -1 constituie *caracterele* matricelor care formează reprezentarea ireductibilă. Matricele cu caracter $+1$ sau -1 sînt unidimensionale. În cazul grupelor punctuale cu o axă C_p de ordin superior ($p > 2$) sau cu mai mult decît o axă C_p (în care $p \geq 3$), una sau mai multe reprezentări pot fi formate din matrice de dimensiunea 2, respectiv 3. Caracterele reprezintă de fapt transformările coordonatelor normale ale atomilor în urma aplicării operațiilor de simetrie ale grupei punctuale în care se încadrează molecula. În tabela 1.5 se observă că primele trei moduri de vibrație au, toate, aceeași reprezentare ireductibilă, formată din caracterele $+1, +1, +1, +1$. Se spune că sînt, toate de aceeași, *specie*. Specia unei vibrații nu este altceva decît reprezentarea sa ireductibilă.

Notăția internațională a diferitelor *specii*, bazată pe comportarea vibrațiilor lor față de un element (o operație) de simetria dată, este următoarea:

- A pentru vibrațiile normale, simetrice față de o axă C_p (de obicei axa de cel mai înalt ordin);
- B pentru vibrațiile antisimetrice față de C_p ;
- E pentru vibrațiile dublu-degenerate;
- F pentru vibrațiile triplu-degenerate.

Dacă există mai multe reprezentări de același tip, ele se deosebesc prin adăugarea unui indice numeric (de exemplu $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$). Ordinea lor depinde de simetria față de celelalte elemente. În cazul existenței unui centru de simetrie i , comportarea vibrației este descrisă prin indicele g (de la cuvîntul german *gerade*) pentru vibrația *simetrică* față de i și u (*ungerade*) pentru cea *antisimetrică* (de exemplu $A_{1g}, A_{1u}, B_{2g}, B_{2u}$ etc.). Vibrațiile simetrice față de un plan de simetrie se notează cu semnul prim ($'$), iar cele antisimetrice, cu semnul $''$ (de exemplu $A'_1, A'_2, B', B'', E', E''$ etc.).

În cazul moleculelor liniare se folosesc următoarele notații:

- Σ pentru vibrații nedegenerate;
- Σ^+ pentru vibrații nedegenerate, simetrice față de un plan de simetrie care conține axa moleculei;

Σ^- pentru vibrații nedegenerate antisimetrice față de acest plan;

Π pentru vibrații dublu-degenerate;

Δ pentru vibrații triplu-degenerate.

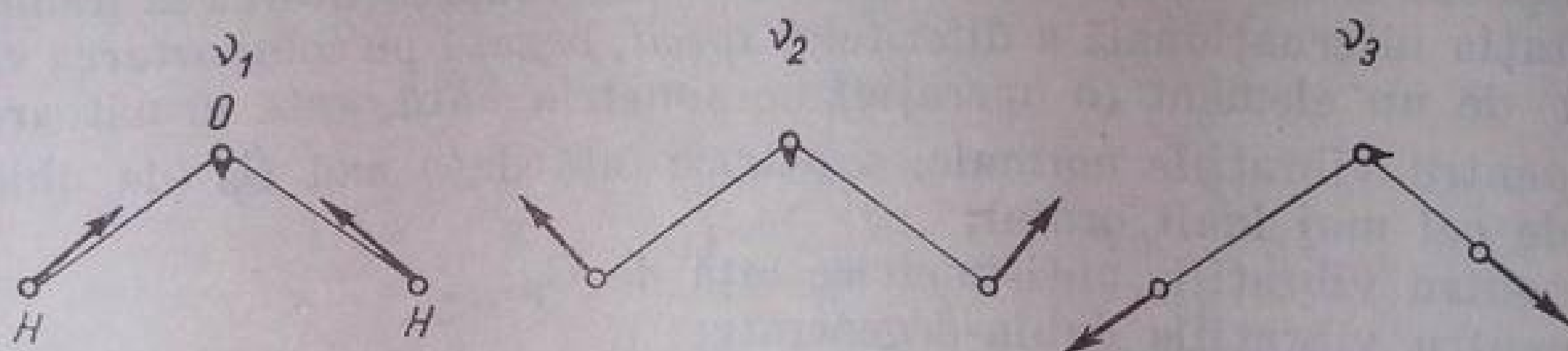
Utilizînd-se notațiile de mai sus, s-au întocmit tabele care cuprind speciile și caracterele vibrațiilor normale posibile în fiecare grupă punctuală. De exemplu, pentru caracterizarea vibrațiilor moleculei XYZ_2 (grupa C_{2v}) s-a întocmit tabela 1.6. Comparînd tabelele 1.5 și 1.6 se observă că locul simbolurilor $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_6$ a fost luat de notațiile internaționale menționate mai sus, ordinea fiind hotărîtă de caracterul vibrațiilor (nedegenerate-simetrice, antisimetrice-degenerate).

Tabela 1.6

Speciile vibrațiilor din grupa punctuală C_{2v}

C_{2v}	I	C_2	$\sigma_v (xz)$	$\sigma_v (yz)$	
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	+1	-1	T_x, R_y
B_2	+1	-1	-1	+1	T_y, R_x

În ultima coloană din tabela 1.6 au fost introduse simbolurile mișcărilor de translație T și rotație R ; indicele x, y sau z arată că mișcarea are loc de-a lungul, respectiv în jurul axei corespunzătoare. Fiecare simbol este situat în dreptul reprezentării care descrie comportarea mișcării față de elementele de simetrie. Luînd ca exemplu molecula $XY_2(H_2O)$ din fig. 1.26, *a*, ale cărei moduri de vibrație sînt redată în fig. 1.36, se pot verifica cele arătate urmărind efectul celor patru operații de simetrie asupra tuturor modurilor de mișcare

Fig. 1. 36. Modurile de vibrație ale moleculei $XY_2(H_2O)$.

posibile. Evident, față de operația de identitate, toate modurile sînt simetrice; în fiecare dintre cele patru reprezentări din coloana I, caracterul +1 indică această comportare. Să considerăm acum mișcarea de translație T_z a moleculei în direcția axei z , reprezentată printr-un vector care este orientat în această direcție și are originea în centrul de greutate al moleculei. În urma aplicării oricăreia dintre operațiile de simetrie ($I, C_{2z}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$) acest vector nu suferă nici un fel de modificare: mișcarea T_z este simetrică față de toate operațiile de simetrie. În dreptul fiecărei reprezentări (*specii*) trebuie să existe caracterul +1. Singura reprezentare avînd toate caracterele egale cu +1 este A_1 . Mișcarea T_z trebuie deci trecută în rîndul acestei reprezentări. Aplicînd operațiile de simetrie mișcării T_y se observă că aceasta este simetrică față de σ_{yz} și

antisimetrică față de C_{2z} și σ_{xz} . T_y trebuie deci trecut în dreptul reprezentării $+1, -1, -1, +1$, notată cu B_2 . În mod similar se poate justifica repartizarea celorlalte mișcări de translație și rotație ale moleculei de apă în tabela speciilor și caracterelor grupei punctuale C_{2v} .

Referindu-ne acum la modurile normale de vibrație, se poate stabili cărei specii aparține fiecare dintre aceste vibrații. Modurile ν_1 și ν_2 rămân neschimbate în urma oricăreia dintre cele patru operații de simetrie; cu alte cuvinte, ele sînt simetrice (caracter $+1$) față de fiecare dintre aceste operații. Reprezentarea ireductibilă corespunzătoare este, ca și în cazul modului T_z , $+1, +1, +1, +1$; specia vibrațiilor (modurilor) ν_1 și ν_2 este deci A_1 . Prescurtat, acestea sînt denumite moduri A_1 . Vibrația ν_3 este simetrică față de σ_{xz} (deoarece toți vectorii se află în planul σ_{xz} ; v. regula menționată la p. 74), dar antisimetrică față de C_{2z} și σ_{yz} . Caracterele corespunzătoare sînt $+1, -1, +1, -1$; vibrația ν_3 aparține deci speciei B_1 .

În mod analog se pot deduce și speciile vibrațiilor nedegenerate ale moleculei XY_3 (ND_3) care aparține grupei punctuale C_{3v} (v. fig. I.37 și tabela I.7). Evident, modurile ν_1 și ν_2 sînt total simetrice (simetrice față de toate operațiile posibile în grupă) și aparțin speciei A_1 . Celelalte moduri sînt dublu degenerate. Comportarea vibrațiilor degenerate, descrisă de caracterele matricelor corespunzătoare, bi- sau tri- dimensionale, este complicată și nu poate fi descrisă

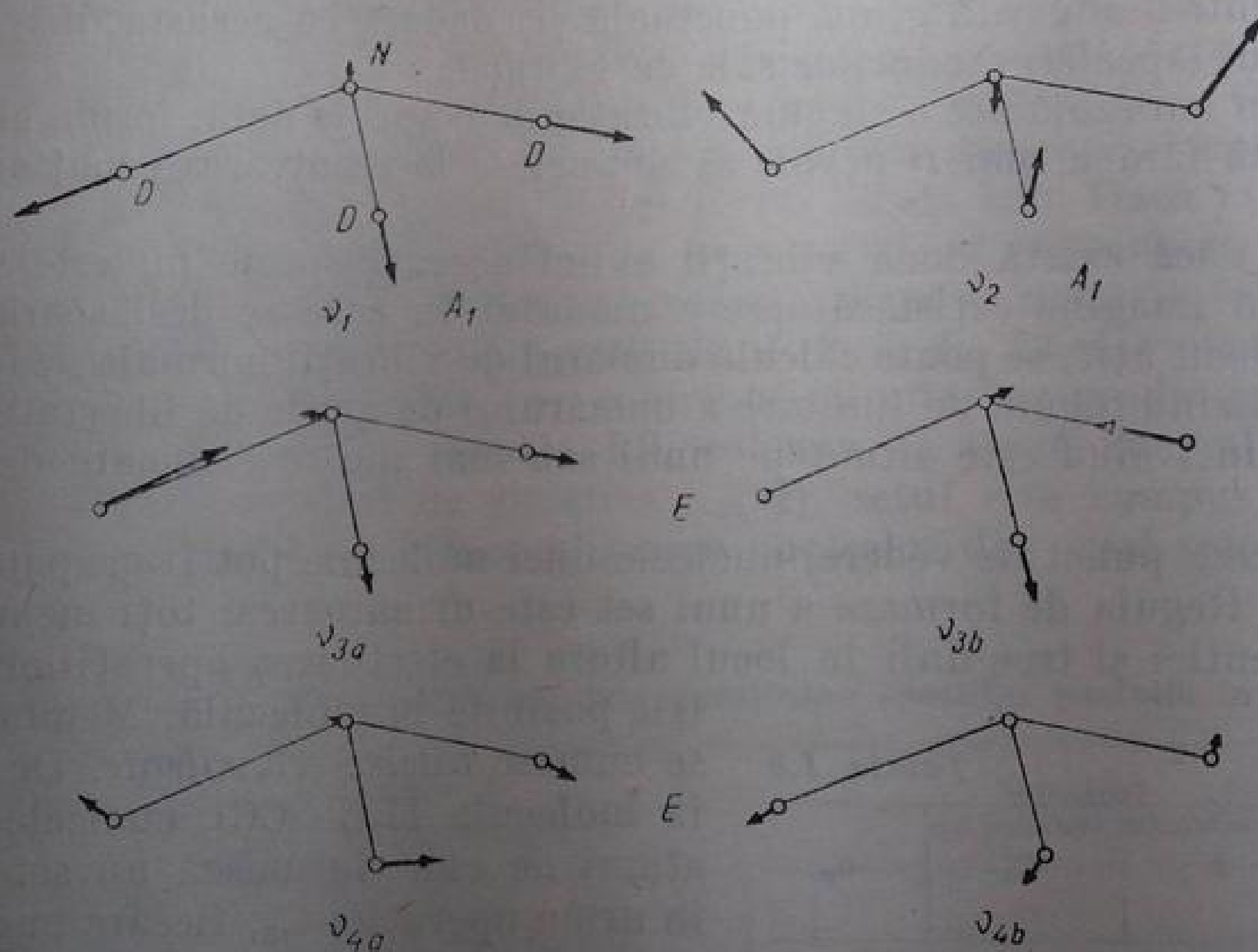


Fig. I. 37. Modurile normale de vibrație ale moleculei $XY_3(ND_3)$ [1b].

aici (v. tratatele citate la p. 104). Se remarcă numai faptul că în orice tabelă caracterele din coloana operației I dau direct atît gradul de degenerare al vibrațiilor care aparțin speciei respective, cît și dimensiunea matricelor corespunzătoare. Se observă de asemenea că, în cadrul fiecărei reprezentări ireductibile, operațiile σ_v , σ'_v , σ''_v au aceleași caractere. Astfel de operații

constituie o *clasă de operații de simetrie*. Este suficient să se introducă în tabele numai clasele de operații. În felul acesta tabela I.7 se poate scrie sub forma simplificată din tabela I.8. În colțul din stînga sus este notat simbolul grupei punctuale. Se observă că *numărul reprezentărilor ireductibile este egal cu numărul claselor de operații de simetrie*. Numărul operațiilor (elementelor) de simetrie se obține însumînd pătratele dimensiunilor reprezentărilor ireductibile. De exemplu, în tabela I.8, A_1 și A_2 au dimensiunea 1, iar E are dimensiunea 2; numărul operațiilor de simetrie ale grupei punctuale C_{3v} este: $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ (compară cu tabela I.7).

Tabela I.7

C_{3v}	I	C_3	$(C_3)^2$	σ_v	σ'_v	σ''_v
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	-1
E	+2	-1	-1	0	0	0

i. **Calculul numărului de vibrații normale de o specie dată.** Din cele arătate rezultă că simpla cunoaștere a simetriei unei molecule permite încadrarea ei într-o anumită grupă punctuală și, o dată cu aceasta, determinarea caracterului (speciei) modurilor sale de vibrație.

Dacă o moleculă are o singură vibrație de o specie dată, forma ei poate fi determinată fără a mai fi nevoie să se apeleze la rezolvarea ecuației seculare (v. p. 70).

Chiar dacă există două vibrații avînd aceeași specie nu este dificil să se obțină o imagine satisfăcătoare a modului în care se desfășoară acestea. Mai mult decît atît, se poate calcula numărul de vibrații normale de o anumită specie, utilizînd regula de limitare a numărului de grade de libertate ale unui nucleu, atunci cînd este situat pe unul sau mai multe elemente de simetrie (v. p. 74).

Din acest punct de vedere, nucleele unei molecule pot fi grupate în diferite *seturi*. Regula de formare a unui set este următoarea: toți membrii unui set sînt identici și trec unii în locul altora la efectuarea operațiilor de simetrie posibile în moleculă. Membrii setului se numesc *nuclee echivalente*. De exemplu, în molecula H_3C-CCl_3 nucleele celor trei atomi de clor formează un set deoarece, în urma operației C_3 , fiecare nucleu poate ocupa locul celui alt. Nucleele de hidrogen constituie de asemenea un set. Nucleele celor doi atomi de carbon nu formează un set deoarece nu există o operație de simetrie care să facă posibilă permutarea lor.

Tabela I.8

C_{3v}	I	C_3	σ_v
A_1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1
E	+2	-1	0

Fiecare dintre ele poate fi considerat ca un set monoatomic. În schimb, în molecula de etan cele două nuclee de carbon constituie un set, iar cele șase nuclee ale atomilor de hidrogen constituie cel de-al doilea set.

Din cele arătate rezultă că se poate determina poziția (și numărul) tuturor nucleelor unui set dacă se cunoaște poziția unuia singur; acesta se numește *nucleu (membru) reprezentativ al setului*. Revenind la exemplele menționate se poate observa că numărul membrilor unui set este maxim atunci când nucleul reprezentativ nu se află pe nici un element de simetrie (șase, în cazul setului de nuclee de hidrogen din etan; trei, în cazul seturilor de nuclee de hidrogen, respectiv clor din 1,1,1-triclor-etan) și minim, atunci când nucleul reprezentativ se află pe toate elementele de simetrie (unu, în cazul seturilor de nuclee de carbon din 1, 1, 1-triclor-etan).

Este de asemenea posibil să se cunoască deplasările tuturor nucleelor într-un mod normal de vibrație de o specie dată, dacă se cunoaște deplasarea nucleului reprezentativ. În cazul modurilor nedegenerate, nucleele unui set pot contribui cu cel mult trei grade de libertate la fiecare specie de vibrație. Această contribuție este posibilă numai dacă nucleele (respectiv nucleul reprezentativ) sînt situate în afara oricărui element de simetrie. Dacă nucleul reprezentativ se află pe un anumit element de simetrie, setul respectiv poate contribui cu 2,1 sau 0 grade de libertate în funcție de elementele de simetrie și specia de vibrație.

În baza acestor reguli simple se poate calcula numărul de grade de libertate (deci numărul de moduri normale) din moleculă. Scăzînd numărul de grade de libertate de rotație și de translație corespunzătoare, se obține numărul de moduri normale de vibrație aparținînd speciei date. Să luăm exemplul unei molecule care face parte din grupa punctuală C_{2v} . Din tabela I.6 rezultă că cele $3N-6$ moduri normale de vibrație ale acestei molecule pot fi repartizate între speciile A_1 , A_2 , B_1 , și B_2 (v. tabela I.9). Dacă în moleculă există un nucleu reprezentativ aflat în afara oricărui element de simetrie, **setul** este format din patru nuclee echivalente dispuse simetric față de elementele de simetrie (v. fig. I.38, pozițiile 1, 2, 3, 4). Dacă există m seturi diferite în această situație, ele vor contribui cu cîte $3m$ grade de libertate la fiecare specie de vibrație (tabela I.9, coloana 2). Dacă nucleul reprezentativ este situat pe planul de simetrie $\sigma_v(xz)$, setul este compus din două nuclee (1_{xz} și 2_{xz} , fig. I.38). Dacă mișcarea nucleelor din acest set este sime-

Tabela I.9

Determinarea numărului de vibrații normale aparținînd speciilor posibile în grupa C_{2v}

Specia	Grade de libertate datorite seturilor de nuclee aflate pe:				Numărul de moduri normale		
	nici un element de simetrie	σ_{xz}	σ_{yx}	$C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$	T	R	Vibrații
A_1	$3m^1$	$2m_{xz}$	$2m_{yz}$	$1m_0$	1		$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1$
A_2	$3m$	$1m_{xz}$	$1m_{yz}$	0		1	$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$
B_1	$3m$	$2m_{xz}$	$1m_{yz}$	$1m_0$	1	1	$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2$
B_2	$3m$	$1m_{xz}$	$2m_{yz}$	$1m_0$	1	1	$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2$

¹ m = numărul de nuclee reprezentative (seturi).

trică față de ambele plane de simetrie (total simetrică = A_1) ea nu se poate desfășura decât în planul $\sigma_v(xz)$ contribuind cu două grade de libertate la specia A_1 . Dacă mișcarea acestor nuclee este antisimetrică în raport cu ambele plane (specia A_2 , caracter -1 , v. tabela I.6) ea se desfășoară în mod necesar pe o singură direcție, perpendiculară pe planul $\sigma_v(xz)$; în acest caz, contribuția setului la specia A_2 este un singur grad de libertate. În mod analog

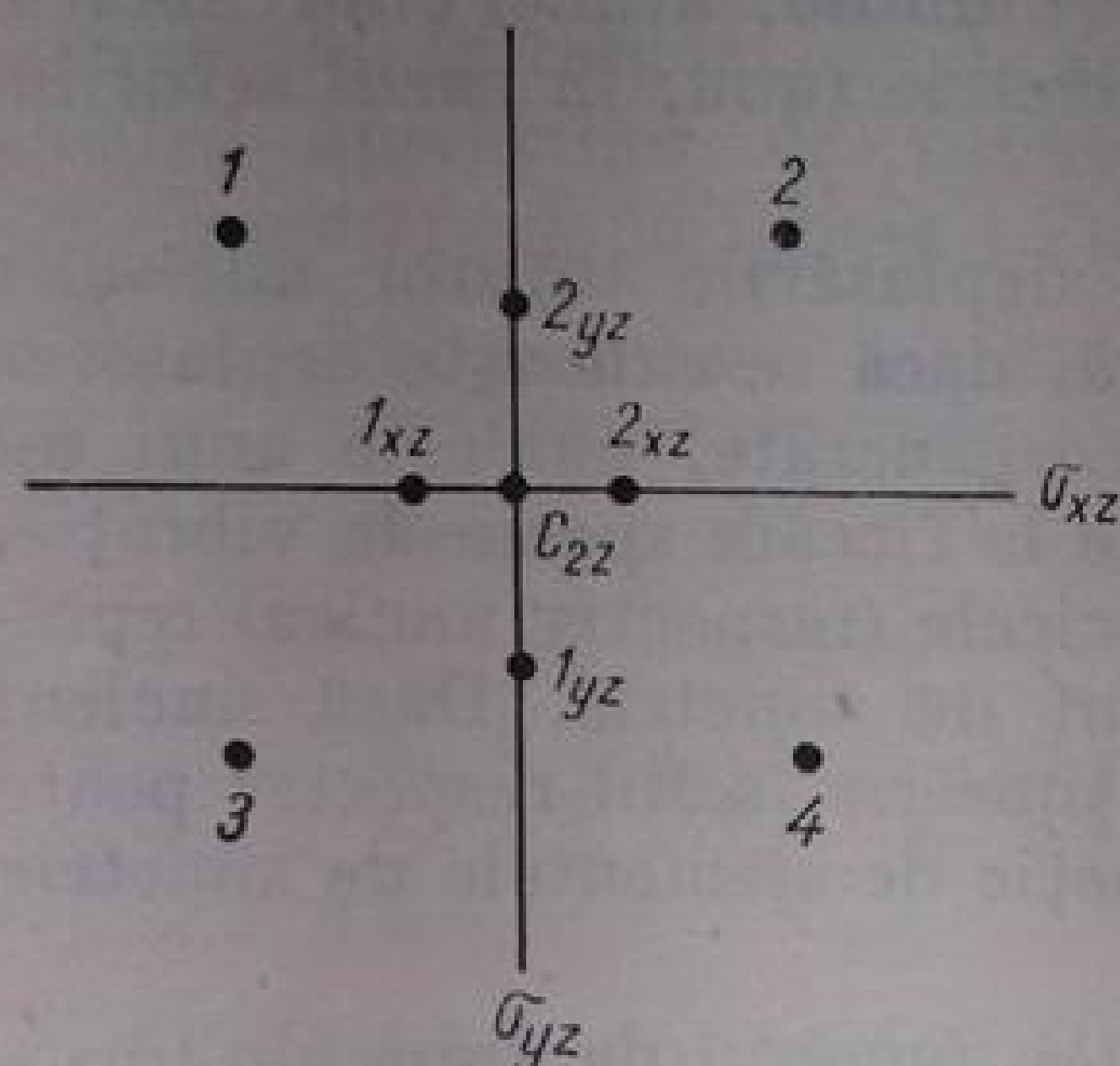


Fig. 1. 38. Seturi de nuclee posibile în grupa punctuală C_{2v} .

se poate deduce contribuția setului la specia B_1 (două grade de libertate) și B_2 (un singur grad de libertate). Dacă există m_{xz} seturi diferite în situația descrisă mai sus, contribuțiile arătate la fiecare specie se multiplică cu m_{xz} (v. tabela I.9, coloana 3). Printr-un procedeu similar se poate determina contribuția setului ale cărui nuclee sînt așezate în planul $\sigma_v(yz)$ (fig. I.38, 1_{yz} și 2_{yz}); (v. tabela I.9, coloana 4). Dacă nucleul reprezentativ este așezat pe axa C_{2v} (fig. I.38, C_{2v}), el este situat în mod necesar pe toate elementele de simetrie deoarece axa C_{2v} constituie intersecția celor două plane σ_v . El formează singur un set, contribuind cu un singur grad de libertate la specia A_1 (pentru ca mișcarea să fie total simetrică, ea trebuie să se desfășoare numai în direcția axei C_{2v}) și nu contribuie cu nici un grad de libertate la specia A_2 (deoarece nu se poate mișca antisimetric față de ambele plane, în același timp). Pentru a contribui la specia B_1 (v. tabela I.6), mișcarea nucleului trebuie să fie simetrică ($+1$) față de $\sigma_v(xz)$ și antisimetrică (-1 = perpendiculară) față de $\sigma_v(yz)$; aceasta permite un singur grad de libertate al nucleului. În specia B_2 , mișcarea trebuie să fie antisimetrică (perpendiculară) față de C_{2v} și $\sigma_v(xz)$ și simetrică față de $\sigma_v(yz)$; rezultă și aici o contribuție cu un singur grad de libertate. În tabele I.9, coloana 5, se arată contribuțiile celor m_0 seturi aflate pe axa C_{2v} la numărul total de grade de libertate din fiecare specie posibilă.

Dacă se ține seamă de cele arătate mai sus în legătură cu numărul de nuclee care pot exista în fiecare din cele patru tipuri de seturi posibile într-o moleculă cu simetrie C_{2v} , se poate calcula numărul total N de atomi ai moleculei în funcție de numărul total de nuclee reprezentative, cu formula:

$$N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0. \quad (1.102)$$

Aplicînd această formulă în cazul ipotetic din fig. I.38 ($m = m_{xz} = m_{yz} = m_0 = 1$) se obține:

$$N = 4 + 2 + 2 + 1 = 9.$$

Dacă se însumează toate gradele de libertate cu care contribuie fiecare set la fiecare specie (tabela I.9, coloanele 2+3+4+5) se obțin 27 ($3N$).

Pentru a determina modurile normale de vibrație ale moleculei se scade din fiecare specie numărul modurilor de translație (coloana 6) și rotație (coloana 7) corespunzătoare.

În coloana 8 se sintetizează operațiile care trebuie efectuate pentru a determina numărul modurilor normale de vibrație din fiecare specie. Astfel, în cazul moleculei neliniare XY_2 din fig. 1.26,a (de exemplu H_2O):

$$m=0, \quad m_{xz}=1 \quad m_{yz}=0, \quad m_0=1.$$

Repartizarea modurilor de vibrație este, deci:

$$2A_1, \quad 0A_2, \quad 1B_1, \quad 0B_2.$$

Se poate verifica determinarea corectă a seturilor calculînd numărul de atomi din moleculă cu ajutorul formulei (I.102): $N=0+2+0+1=3$. Pentru molecula XYZ_2 din fig. 1.35,a (H_2CO), $m=0$, $m_{xz}=1$, $m_{yz}=0$, $m_0=2$; modurile normale de vibrație ($3 \times 4 - 6 = 6$) sînt distribuite astfel: $3A_1$, $0A_2$, $2B_1$, $1B_2$; $N=0+2+0+2=4$.

Folosindu-se același principiu ca pentru grupa punctuală C_{2v} s-au alcătuit formulele de calcul pentru toate grupele punctuale în care pot avea loc numai vibrații nedegenerate.

Pentru descrierea procedeului în cazul moleculelor cu vibrații dublu-degenerate se va lua ca exemplu o moleculă cu simetria C_{3v} . În această grupă punctuală pot exista trei reprezentări ireductibile: A_1 , A_2 , E (vezi tabela I.10). Dacă în moleculă există un nucleu reprezentativ situat pe un plan σ_v , setul contribuie la specia E cu șase grade de libertate, deci trei moduri dublu-degenerate; un număr m_v de astfel de seturi contribuie cu $3m_v$ vibrații de specie E (v. tabela I.10, coloana 3).

Tabela 1.10

Determinarea numărului de vibrații normale aparținînd speciilor posibile în grupa C_{3v}

Specia	Grade de libertate datorite seturilor de nuclee aflate pe:			Numărul de moduri normale		
	niciun element de simetrie	σ_v	C_3, σ_v	T	R	Vibrații
A_1	$3m$	$2m_v$	$1m_0$	1		$3m + 2m_v + m_0 - 1$
A_2	$3m$	$1m_v$	0		1	$3m + m_v - 1$
E	$6m$	$3m_v$	$1m_0$	1	1	$6m + 3m_v + m_0 - 2$

Dacă nucleul este situat în afara oricărui element de simetrie, contribuția setului este de douăsprezece grade de libertate deoarece în timp ce operația de simetrie C_3 produce trei nuclee cu câte două grade de libertate, fiecare operație σ_v dublează numărul acestora. Astfel, orice set în această situație contribuie cu șase moduri dublu degenerate la specia E ; un număr m de astfel de seturi aduc deci o contribuție de $6m$ moduri (tabela I.10, coloana 2).

Din tabela I.8 (p. 78) se vede că un nucleu situat pe axa C_3 poate contribui la specia E numai dacă oscilațiile sale au loc perpendicular (-1) pe această axă. În acest caz, contribuția este de două grade de libertate, ceea ce echivalează cu un singur mod dublu-degenerat (tabela I.10, coloana 4). În cazul amoniacului sau al amoniacului deuterat ($m=0$, $m_v=1$, $m_0=1$) se obține, aplicînd procedeul descris, două moduri A_1 și două moduri E (v. fig. 1.37); $N=6m+3m_v+m_0=0+3+1=4$. În cazul speciei E , numărul gradelor de libertate este, bineînțeles, egal cu dublul numărului de moduri normale.

În tabela I.11 sînt redată formulele pentru calcularea numărului de vibrații normale aparținînd fiecărei specii din principalele grupe punctuale. În coloanele acestei tabele sînt trecute, succesiv: grupa punctuală, formula de calcul al numărului total de atomi N din moleculă (utilă în verificarea alegerii corecte a nucleelor reprezentative); speciile vibrațiilor posibile în fiecare grupă, activitatea în infraroșu (IR) și Raman (R) (v. Anexa III) și formulele care însușează vibrațiile normale din fiecare specie. S-au utilizat următoarele notații:

m = numărul nucleelor reprezentative (seturilor) aflate în afara oricărui element de simetrie; m_0 = numărul nucleelor reprezentative aflate pe toate elementele de simetrie; m_p = numărul nucleelor reprezentative aflate numai pe o axă C_p (un indice suplimentar se referă la orientarea axei); m'_2 = numărul nucleelor reprezentative aflate pe o axă C'_2 , diagonală față de o altă axă C_2 , perpendiculară pe C_4, C_6, \dots ; m_v, m_d, m_h = numărul nucleelor reprezentative situate numai pe planele de simetrie $\sigma_v, \sigma_d, \sigma_h$; dacă planul respectiv este determinat de axele de coordonate, indicii v, d și h sînt înlocuiți în mod corespunzător cu indicii xy, xz, yz . În cazul modurilor de translație (T) și rotație (R) se arată prin indici axele de-a lungul, sau în jurul, cărora se desfășoară aceste mișcări. În coloana intitulată „activitate”:

IR = infraroșu, a = activ, ia = inactiv, R = Raman, p = polarizat, p* = parțial polarizat, dp = depolarizat, i = interzis. Coeficienții din coloana N indică numărul de atomi care fac parte din setul

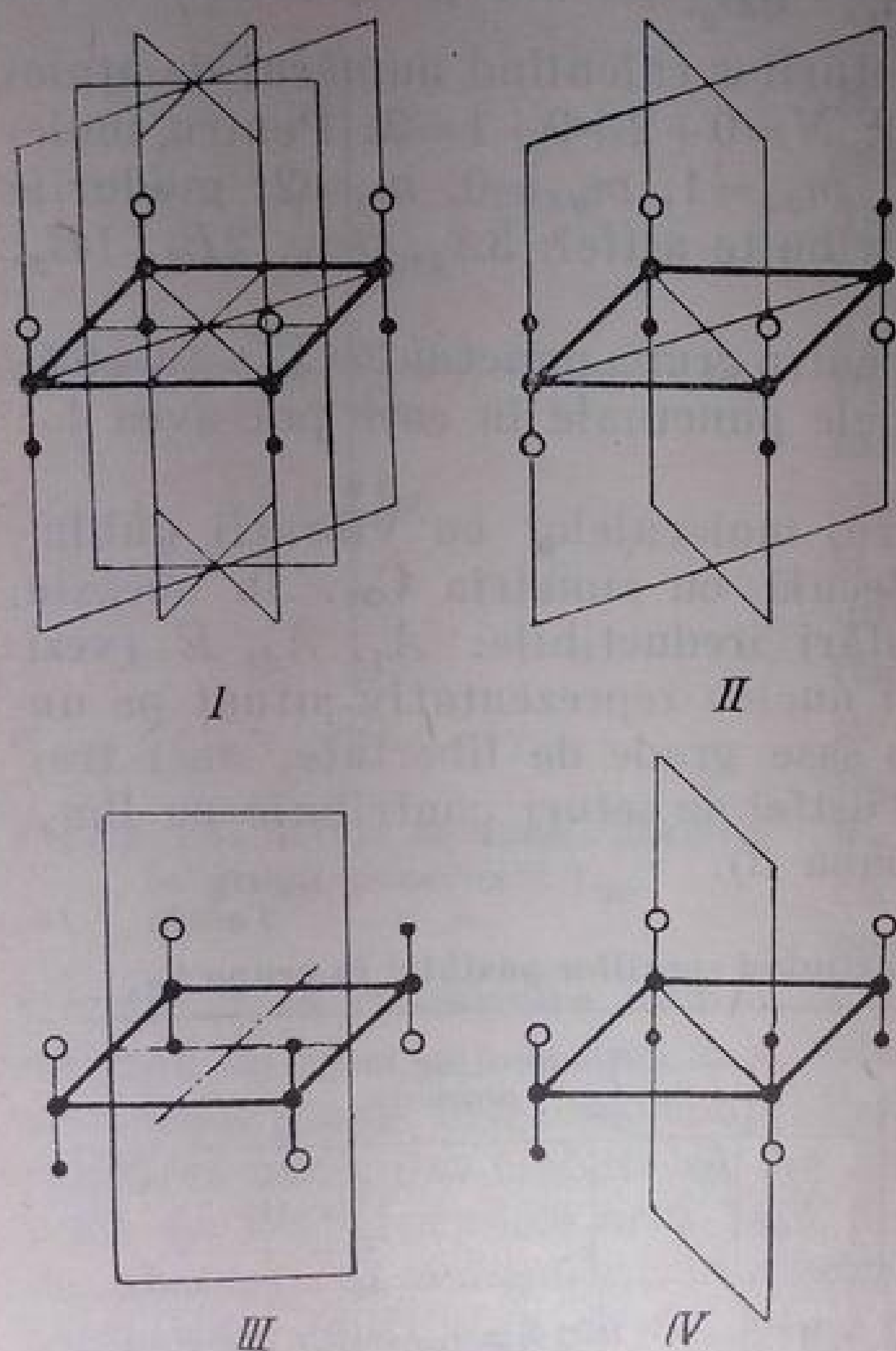


Fig. 1. 39. Simetria celor patru izomeri ai 1,2,3,4-tetrabrom-ciclobutanului:
○ — atom de brom; ● — atom de C; ● — atom de H.

corespunzător. Alături de simbolurile speciilor de vibrație sînt introduse notațiile (frecvent întîlnite în literatură): ν , pentru vibrații de valență și δ , pentru vibrații de deformare (v. p. 98). Dacă în moleculă există un plan de simetrie caracteristic (de exemplu planul moleculei), vibrațiile de deformare se notează cu δ cînd oscilația momentului electric este paralelă cu acest plan și cu γ , cînd oscilația momentului electric este perpendiculară pe planul respectiv. Notația ν sau δ este întregită cu π sau σ , după cum momentul de tranziție este paralel sau perpendicular față de un element de simetrie (axă sau plan) deosebit la care se raportează mai multe valențe identice din moleculă. Notația s = simetric, as = antisimetric. În exemplul care urmează se arată modul de folosire al tabelei I.11 în cazul celor patru izomeri ai tetrabromciclobutanului, redați schematic în fig. 1. 39.

Tabela 1.11

Numărul și activitatea modurilor normale de vibrație

Grupa punctuală	Numărul total de atomi N	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrație
			IR	R	
C_1	$N = m$	A	a	p^*	$3m - 6(T_{x,y,z}; R_{x,y,z})$
$C_s (C_{1v})$	$N = 2m + m_0$	$A'(\nu, \delta)$	a	p^*	$3m + 2m_0 - 3(T_{x,y}, R_z)$
		$A''(\gamma)$	a	dp	$3m + m_0 - 3(T_z, R_{x,y})$
C_2	$N = 2m + m_0$	$A(s)$	a	p^*	$3m + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		$B(as)$	a	dp	$3m + 2m_0 - 4(T_{x,y}, R_{x,y})$
C_{2v}	$N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0$	$A_1(\pi)$	a	p	$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1(T_z)$
		$A_2(\gamma, s)$	ia	dp	$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1(R_z)$
		$B_1(\sigma)$	a	dp	$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2(T_x, R_y)$
		$B_2(\gamma, as)$	a	dp	$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2(T_y, R_x)$
C_{2h}	$N = 4m + 2m_h + 2m_2 + m_0$	$A_g(s)$	ia	p^*	$3m + 2m_h + m_2 - 1(R_z)$
		$A_u(\gamma, as)$	a	i	$3m + m_h + m_2 + m_0 - 1(T_z)$
		$B_g(\gamma, s)$	ia	dp	$3m + m_h + 2m_2 - 2(R_{x,y})$
		$B_u(as)$	a	i	$3m + 2m_h + 2m_2 + 2m_0 - 2(T_{x,y})$
$D_2 (V)$	$N = 4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0$	$A(s)$	ia	p	$3m + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$
		$B_1(as)$	a	dp	$3m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		$B_2(as)$	a	dp	$3m + 2m_{2x} + m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2(T_y, R_y)$
		$B_3(as)$	a	dp	$3m + m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2(T_x, R_x)$
$D_{2h} (V_h)$	$N = 8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0$	$A_g(\pi, s)$	ia	p	$3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$
		$A_u(\gamma, s)$	ia	i	$3m + m_{xy} + m_{xz} + m_{yz}$
		$B_{1g}(\sigma, s)$	ia	dp	$3m + 2m_{xy} + m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} - 1(R_z)$
		$B_{1u}(\gamma, as)$	a	i	$3m + m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1(T_z)$
		$B_{2g}(\gamma, s)$	ia	dp	$3m + m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2z} - 1(R_y)$
		$B_{2u}(\sigma, as)$	a	i	$3m + 2m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1(T_y)$
		$B_{3g}(\pi, as)$	ia	dp	$3m + m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2y} + m_{2z} - 1(R_x)$
		$B_{3u}(\gamma, as)$	a	i	$3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1(T_x)$
C_3	$N = 3m + m_0$	$A(\pi)$	a	p	$3m + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		$E(\sigma)$	a	p^*	$3m + m_0 - 2(T_{x,y}, R_{x,y})$
C_4	$N = 4m + m_0$	A	a	p	$3m + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		B	ia	p^*	$3m$
		E	a	dp	$3m + m_0 - 2(T_{x,y}, R_{x,y})$

Tabela I. 11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi N	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrație
			IR	R	
C_6	$N = 6m + m_0$	A	a	p	$3m + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		B	ia	i	$3m$
		E_1	a	dp	$3m + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
		E_2	ia	p	$3m$
S_4	$N = 4m + 2m_2 + m_0$	A	a	p	$3m + m_2 - 1(R_z)$
		B	ia	p^*	$3m + m_2 + m_0 - 1(T_z)$
		E	a	dp	$3m + 2m_2 + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
$C_{3i} (S_6)$	$N = 6m + 2m_3 + m_0$	$A_g (\pi, s)$	ia	p	$3m + m_3 - 1(R_z)$
		$B_u (\pi, as)$	a	i	$3m + m_3 + m_0 - 1(T_z)$
		$E_{1u} (\sigma, as)$	a	i	$3m + m_3 + m_0 - 1(T_{xy})$
		$E_{2g} (\sigma, s)$	ia	p^*	$3m + m_3 - 1(R_{xy})$
D_3	$N = 6m + 3m_2 + 2m_3 + m_0$	$A_1 (\pi)$	ia	p	$3m + m_2 + m_3$
		$A_2 (\pi)$	a	i	$3m + 2m_2 + m_3 + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		E (σ)	a	p^*	$6m + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
D_4	$N = 8m + 4m_2 + 4m'_2 + 2m_4 + m_0$	A_1	ia	p	$3m + m_2 + m'_2 + m_4$
		A_2	a	i	$3m + 2m_2 + 2m'_2 + m_4 + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		B_1	ia	p^*	$3m + m_2 + 2m'_2$
		B_2	ia	dp	$3m + 2m_2 + m'_2$
		E	a	dp	$6m + 3m_2 + 3m'_2 + 2m_4 + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
D_6	$N = 12m + 6m_2 + 6m'_2 + 2m_6 + m_0$	A_1	ia	p	$3m + m_2 + m'_2 + m_6$
		A_2	a	i	$3m + 2m_2 + 2m'_2 + m_6 + m_0 - 2(T_z, R_z)$
		B_1	ia	i	$3m + m_2 + 2m'_2$
		B_2	ia	i	$3m + 2m_2 + m'_2$
		E_1	a	dp	$6m + 3m_2 + 3m'_2 + 2m_6 + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
		E_2	ia	p^*	$6m + 3m_2 + 3m'_2$
C_{3v}	$N = 6m + 3m_i + m_0$	$A_1 (\pi)$	a	p	$3m + 2m_v + m_0 - 1(T_z)$
		$A_2 (\pi)$	ia	i	$3m + m_v - 1(R_z)$
		E (σ)	a	p^*	$6m + 3m_v + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
C_{4v}	$N = 8m + 4m_i + 4m_d + m_0$	A_1	a	p	$3m + 2m_v + 2m_d + m_0 - 1(T_z)$
		A_2	ia	i	$3m + m_v + m_d - 1(R_z)$
		B_1	ia	p^*	$3m + 2m_v + m_d$
		B_2	ia	dp	$3m + m_v + 2m_d$
		E	a	dp	$6m + 3m_v + 3m_d + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
C_{5v}	$N = 10m + 5m_i + m_0$	A_1	a	p	$3m + 2m_v + m_0 - 1(T_z)$
		A_2	ia	i	$3m + m_v - 1(R_z)$
		E_1	a	dp	$6m + 3m_v + m_0 - 2(T_{xy}, R_{xy})$
		E_2	ia	p	$6m + 3m_v$

Tabela 1.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi N	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrație
			IR	R	
C_{6v}	$N = 12m + 6m_l + 6m_d + m_0$	A_1	a	p	$3m + 2m_v + 2m_d + m_0 - 1(T_z)$
		A_2	ia	i	$3m + m_v + m_d - 1(R_z)$
		B_1	ia	i	$3m + 2m_v + m_d$
		B_2	ia	i	$3m + m_v + 2m_d$
		E_1	a	dp	$6m + 3m_v + 3m_d + m_0 - 2(T_x, y, R_x, y)$
		E_2	ia	p	$6m + 3m_v + 3m_d$
$C_{\infty v}$	$N = m_0$	$\Sigma^+(\nu)$	a	p	$m_0 - 1(T_z, R_z)$
		$\Pi(\delta)$	a	dp	$m_0 - 2(T_{x,y}, R_{x,y})$
		$\Delta(\delta)$	ia	p	0
C_{3h}	$N = 6m + 3m_h + 2m_3 + m_0$	$A'(\pi)$	ia	p	$3m + 2m_h + m_3 - 1(R_z)$
		$A''(\pi)$	a	i	$3m + m_h + m_3 + m_0 - 1(T_z)$
		$E'(\sigma)$	a	p*	$3m + 2m_h + m_3 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		$E''(\sigma)$	ia	dp	$3m + m_h + m_3 - 1(R_{x,y})$
C_{4h}	$N = 8m + 4m_h + 2m_4 + m_0$	A_g	ia	p	$3m + 2m_h + m_4 - 1(R_z)$
		A_u	a	i	$3m + m_h + m_4 + m_0 - 1(T_z)$
		B_g	ia	p*	$3m + 2m_h$
		B_u	ia	i	$3m + m_h$
		E_g	ia	dp	$3m + m_h + m_4 - 1(R_{x,y})$
		E_u	a	i	$3m + 2m_h + m_4 + m_0 - 1(T_{x,y})$
C_{6h}	$N = 12m + 6m_h + 2m_6 + m_0$	A_g	ia	p	$3m + 2m_h + m_6 - 1(R_z)$
		A_u	a	i	$3m + m_h + m_6 + m_0 - 1(T_z)$
		B_g	ia	i	$3m + m_h$
		B_u	ia	i	$3m + 2m_h$
		E_{1g}	ia	dp	$3m + m_h + m_6 - 1(R_{x,y})$
		E_{1u}	a	i	$3m + 2m_h + m_6 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		E_{2g}	ia	p*	$3m + 2m_h$
		E_{2u}	ia	i	$3m + m_h$
D_{2d} (V_d, S_{4v})	$N = 8m + 4m_d + 4m_2 + 2m_4 + m_0$	A_1	ia	p	$3m + 2m_d + m_2 + m_4$
		A_2	ia	i	$3m + m_d + 2m_2 - 1(R_z)$
		B_1	ia	p*	$3m + m_d + m_2$
		B_2	a	dp	$3m + 2m_d + 2m_2 + m_4 + m_0 - 1(T_z)$
		E	a	dp	$6m + 3m_d + 3m_2 + 2m_4 + m_0 - 2(T_x, y, R_{x,y})$
D_{3d} (S_{6v})	$N = 12m + 6m_d + 6m_2 + 2m_6 + m_0$	$A_{1g}(\pi, s)$	ia	p	$3m + 2m_d + m_2 + m_6$
		$A_{1u}(\pi, as)$	ia	i	$3m + m_d + m_2$
		$A_{2g}(\pi, s)$	ia	i	$3m + m_d + 2m_2 - 1(R_z)$
		$A_{2u}(\pi, as)$	a	i	$3m + 2m_d + 2m_2 + m_6 + m_0 - 1(T_z)$
		$E_g(\sigma, s)$	ia	p*	$6m + 3m_d + 3m_2 + m_6 - 1(R_{x,y})$
		$E_u(\sigma, as)$	a	i	$6m + 3m_d + 3m_2 + m_6 + m_0 - 1(T_{x,y})$

Tabela 1.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi N	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrații
			IR	R	
D_{4d}	$N = 16m + 8m_d + 8m_2 + 2m_8 + m_0$	A_1	ia	p	$3m + 2m_d + m_2 + m_8$
		A_2	ia	i	$3m + m_d + 2m_2 - 1(R_z)$
		B_1	ia	i	$3m + m_d + m_2$
		B_2	a	i	$3m + 2m_d + 2m_2 + m_8 + m_0 - 1(T_z)$
		E_1	a	i	$6m + 3m_d + 3m_2 + m_8 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		E_2	ia	p*	$6m + 3m_d + 3m_2$
		E_3	ia	dp	$6m + 3m_d + 3m_2 + m_8 - 1(R_{x,y})$
D_{3h}	$N = 12m + 6m_i + 6m_h + 3m_2 + 2m_3 + m_0$	$A'_1(\pi)$	ia	p	$3m + 2m_v + 2m_h + m_2 + m_3$
		$A''_1(\pi)$	ia	i	$3m + m_v + m_h$
		$A'_2(\pi)$	ia	i	$3m + m_v + 2m_h + m_2 - 1(R_z)$
		$A''_2(\pi)$	a	i	$3m + 2m_v + m_h + m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_z)$
		$E'(\sigma)$	a	p*	$6m + 3m_v + 4m_h + 2m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		$E''(\sigma)$	ia	dp	$6m + 3m_v + 2m_h + m_2 + m_3 - 1(R_{x,y})$
D_{4h}	$N = 16m + 8m_i + 8m_d + 8m_h + 4m_2 + 4m'_2 + 2m_4 + m_0$	A_{1g}	ia	p	$3m + 2m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_4$
		A_{1u}	ia	i	$3m + m_v + m_d + m_h$
		A_{2g}	ia	i	$3m + m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 - 1(R_z)$
		A_{2u}	a	i	$3m + 2m_v + 2m_d + m_h + m_2 + m'_2 + m_4 + m_0 - 1(T_z)$
		B_{1g}	ia	p*	$3m + 2m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
		B_{1u}	ia	i	$3m + m_v + 2m_d + m_h + m'_2$
		B_{2g}	ia	dp	$3m + m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
		B_{2u}	ia	i	$3m + 2m_v + m_d + m_h + m_2$
		E_g	ia	dp	$6m + 3m_v + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_4 - 1(R_{x,y})$
		E_u	a	i	$6m + 3m_v + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_4 + m_0 - 1(T_{x,y})$
D_{5h}	$N = 20m + 10m_i + 10m_h + 5m_2 + 2m_5 + m_0$	A'_1	ia	p	$3m + 2m_v + 2m_h + m_2 + m_5$
		A''_1	ia	i	$3m + m_v + m_h$
		A'_2	ia	i	$3m + m_v + 2m_h + m_2 - 1(R_z)$
		A''_2	a	i	$3m + 2m_v + m_h + m_2 + m_5 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		E'_1	a	i	$6m + 3m_v + 4m_h + 2m_2 + m_5 + m_0 - 1(T_z)$
		E''_1	ia	dp	$6m + 3m_v + 2m_h + m_2 + m_5 - 1(R_{x,y})$
		E'_2	ia	p*	$6m + 3m_v + 4m_h + 2m_2$
		E''_2	ia	p	$6m + 3m_v + 2m_h + m_2$

Tabela I.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrație
			IR	R	
D_{6h}	$N = 24m + 12m_l + 12m_d + 12m_h + 6m_2 + 6m'_2 + 2m_6 + m_0$	A_{1g}	ia	p	$3m + 2m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_6$
		A_{1u}	ia	i	$3m + m_v + m_d + m_h$
		A_{2g}	ia	i	$3m + m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 - 1(R_z)$
		A_{2u}	a	i	$3m + 2m_v + 2m_d + m_h + m_2 + m'_2 + m_6 + m_0 - 1(T_z)$
		B_{1g}	ia	i	$3m + m_v + 2m_d + m_h + m'_2$
		B_{1u}	ia	i	$3m + 2m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
		B_{2g}	ia	i	$3m + 2m_v + m_d + m_h + m_2$
		B_{2u}	ia	i	$3m + m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
		E_{1g}	ia	dp	$6m + 3m_v + 3m_d + 2m_h + m_2 + m' + m_6 - 1(R_{x,y})$
		E_{1u}	a	i	$6m + 3m_v + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_6 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		E_{2g}	ia	p*	$6m + 3m_v + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2$
		E_{2u}	ia	i	$6m + 3m_v + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
D_{∞h}	$N = 2m_\infty + m_0$	$\Sigma^+g(\gamma, s)$	ia	p	m_∞
		$\Sigma^+u(\nu, as)$	a	i	$m_\infty + m_0 - 1(T_z, R_z)$
		$\Pi g(\delta, s)$	ia	dp	$m_\infty - 1(R_{x,y})$
		$\Pi u(\delta, as)$	a	i	$m_\infty + m_0 - 1(T_{x,y})$
		$\Delta g(\delta, s)$	ia	p*	0
T	$N = 12m + 6m_2 + 4m_3 + m_0$	A	ia	p	$3m + m_2 + m_3$
		E	ia	dp	$3m + m_2 + m_3$
		F	a	dp	$9m + 5m_2 + 3m_3 + m_0 - 2(T_{x,y,z}, R_{x,y,z})$
T_d	$N = 24m + 12m_d + 6m_2 + 4m_3 + m_0$	A_1	ia	p	$3m + 2m_d + m_2 + m_3$
		A_2	ia	i	$3m + m_d$
		E	ia	dp	$6m + 3m_d + m_2 + m_3$
		F_1	ia	i	$9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1(R_{x,y,z})$
		F_2	a	dp	$9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1(T_{x,y,z})$

Tabela I.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi N	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrații
			IR	R	
O_h	$N = 48m + 24m_h + 24m_d + 12m_2 + 8m_3 + 6m_4 + m_0$	A_{1g}	ia	p	$3m + 2m_h + 2m_d + m_2 + m_3 + m_4$
		A_{1u}	ia	i	$3m + m_h + m_d$
		A_{2g}	ia	i	$3m + 2m_h + m_d + m_2$
		A_{2u}	ia	i	$3m + m_h + 2m_d + m_2 + m_3$
		E_g	ia	dp	$6m + 4m_h + 3m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$
		E_u	ia	i	$6m + 2m_h + 3m_d + m_2 + m_3$
		F_{1g}	ia	i	$9m + 4m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4 - 1(R_{x,y,z})$
		F_{1u}	a	i	$9m + 5m_h + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + 2m_4 + m_0 - 1(T_{x,y,z})$
		F_{2g}	ia	dp	$9m + 4m_h + 5m_d + 2m_2 + 2m_3 + m_4$
		F_{2u}	ia	i	$9m + 5m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$

Se stabilește întâi grupa punctuală din care fac parte moleculele respective. Considerînd că scheletul ciclobutanic este plan, simetria acestora este C_{4v} (I), D_{2d} (II), C_{2h} (III), C_1 (IV). Pentru izomerul I (C_{4v}) se găsesc în tabela I.11 (p. 84) următoarele specii de vibrație posibile: A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , E . În această moleculă există trei seturi diferite, formate din cîte patru nuclee echivalente (4H, 4C și 4Br). Cele trei nuclee reprezentative se află, toate, într-un plan de simetrie σ_d . În consecință $m=0$, $m_v=0$, $m_d=3$, $m_0=0$. Se verifică formula de calcul:

$$N = 8m + 4m_v + 4m_d + m_0 = 0 + 0 + 4 \cdot 3 + 0 = 12.$$

Folosind formulele din ultima coloană se determină speciile celor treizeci ($3N-6$) grade de libertate (moduri normale) de vibrație:

$$\begin{aligned} A_1 &= 3m + 2m_v + 2m_d + m_0 - 1 = 6 - 1 = 5 \\ A_2 &= 3m + m_v + m_d - 1 = 3 - 1 = 2 \\ B_1 &= 3m + 2m_v + m_d = 3 \\ B_2 &= 3m + m_v + 2m_d = 6 \\ E &= 6m + 3m_v + 3m_d + m_0 - 2 = 9 - 2 = 7 \end{aligned}$$

23

Sînt în total 23 moduri normale de vibrație: $5A_1$, $2A_2$, $3B_1$, $6B_2$ și $7E$. Celor 7 moduri E (dublu degenerate) le corespund 14 grade de libertate; sînt deci în total 30 grade de libertate de vibrație. Modurile normale de translație sînt: $1A_1$ (T_z) și $1E$ ($T_{x,y}$), iar cele de rotație sînt: $1A_2$ (R_z) și $1E$ ($R_{x,y}$). Deoarece fiecare mod dublu-degenerat reprezintă două grade de libertate, rezultă trei grade de libertate de translație și trei grade de libertate de rotație (total 6).

Datele din coloana a patra a tablei I.11 arată că sînt active în infraroșu numai speciile A_1 și E . Se găsesc deci 12 moduri de vibrație active în infraroșu: $5A_1$ și $7E$.

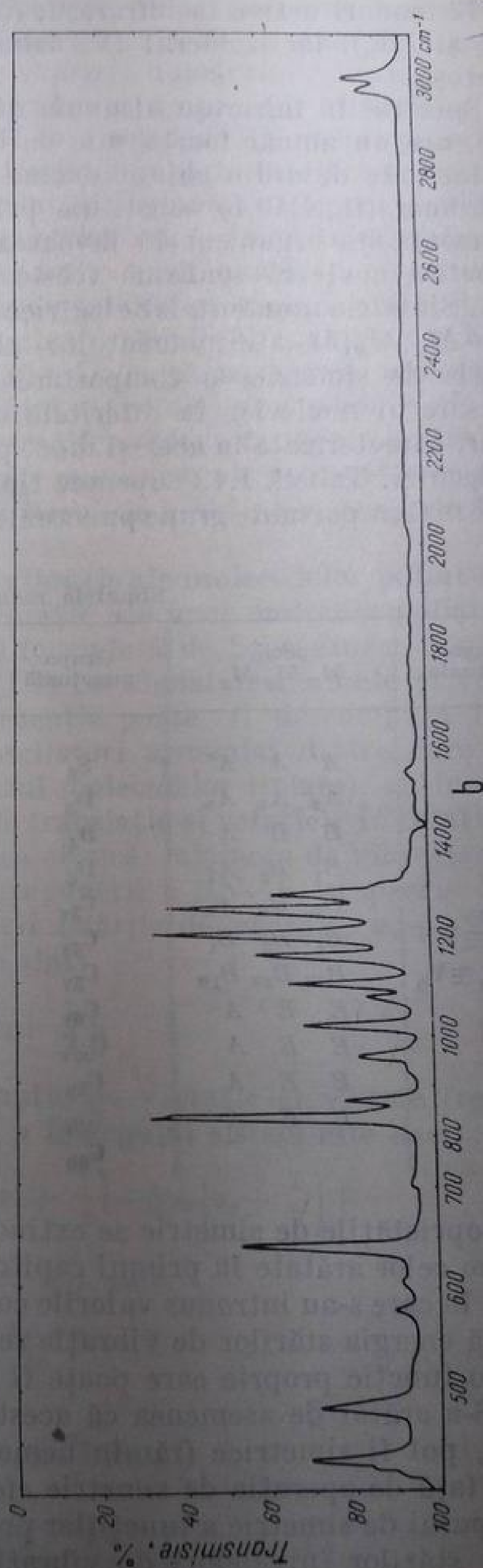
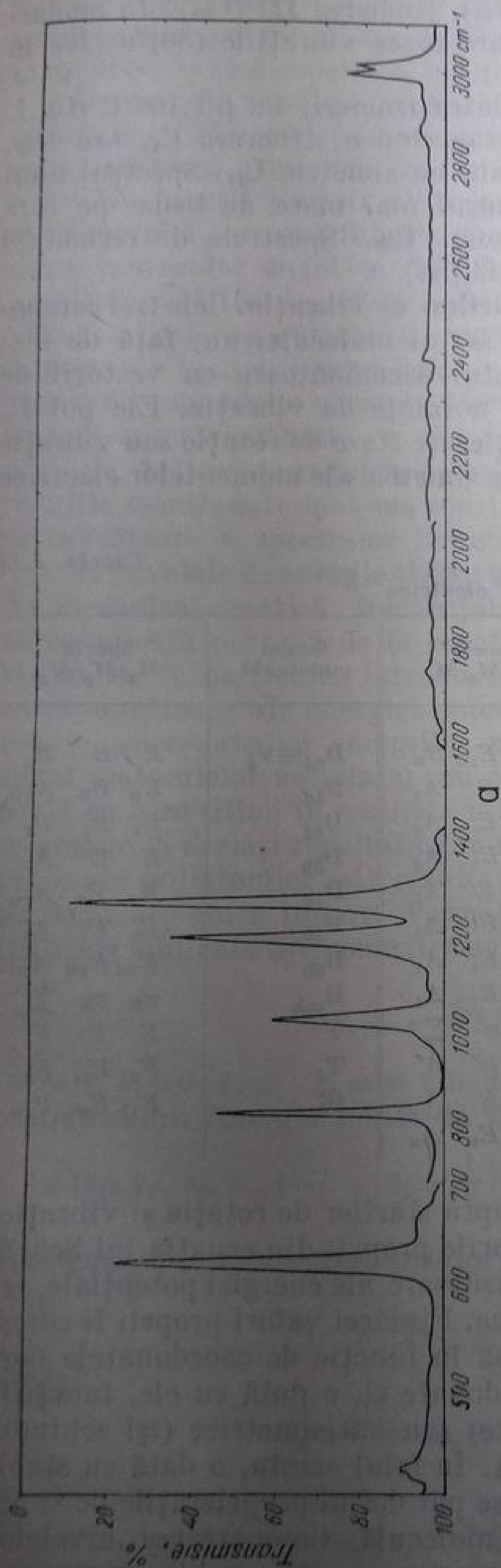


Fig. 1. 40. Spectrul infraroșu al 1,2,3,4-tetrabrom-ciclobutanului:
 a — $C_4H_2Br_4$, pt. 104°C; b — $C_4H_2Br_4$, p.t. 87°C.

Printr-un procedeu analog se stabilește că izomerul II (D_{2d}) are de asemenea 12 moduri active în infraroșu: ($5B_2$ și $7E$), izomerul III (C_{2h}), 15 moduri ($8A_u$ și $7B_u$), iar izomerul IV, asimetric, are toate vibrațiile (30) active în infraroșu.

Spectrul în infraroșu al unuia din cei patru izomeri, cu p.t. 104°C (fig. I. 40, a), are un număr foarte mic de benzi, sugerînd o structură C_{4v} sau D_{2d} . Considerente de ordin chimic exclud structura cu simetrie C_{4v} . Spectrul unui alt izomer (fig. I. 40, b) constituie prin numărul mai mare de benzi pe care îl prezintă un argument în favoarea structurii C_{2h} . Spectrele de rezonanță magnetică nucleară confirmă aceste atribuții [55].

j. **Simetria momentelor electrice și a stărilor de vibrație.** Cele trei componente M_x, M_y, M_z ale momentului electric M al moleculei au, față de elementele de simetrie, o comportare întrutotul asemănătoare cu vectorii de deplasare ai nucleelor în diferitele moduri normale de vibrație. Ele pot fi, așadar, caracterizate în același mod, pentru fiecare stare de rotație sau vibrație a moleculei. Tabela I.12 cuprinde tipurile de simetrie ale momentelor electrice în cele mai importante grupe punctuale.

Tabela I.12

Simetria momentelor electrice

Grupa punctuală	Specia $M_x M_y M_z$	Grupa punctuală	Specia $M_x M_y M_z$	Grupa punctuală	Specia $M_x M_y M_z$
C_s	$A' A' A''$	S_6	$E_{1u} E_{1u} B_u$	$D_{2d} \equiv V_d$	$E E B_2$
C_1	$A_u A_u A_u$	D_3	$E E A_2$	D_{3d}	$E_u E_u A_{2u}$
C_2	$B B A$	D_4	$E E A_2$	D_{4d}	$E_1 E_1 B_2$
C_{2v}	$B_1 B_2 A_1$	D_6	$E_1 E_1 A_2$	D_{3h}	$E' E' A_2''$
C_{2h}	$B_u B_u A_u$	C_{3v}	$E E A_1$	D_{4h}	$E_u E_u A_{2u}$
$D_2 \equiv V$	$B_3 B_2 B_1$	C_{4v}	$E E A_1$	D_{5h}	$E'_1 E'_1 A_2''$
$D_{2h} \equiv V_h$	$B_{3u} B_{2u} B_{1u}$	C_{5v}	$E_1 E_1 A_1$	D_{6h}	$E_{1u} E_{1u} A_{2u}$
C_3	$E E A$	C_{6v}	$E_1 E_1 A_1$	$D_{\infty h}$	$\pi_u \pi_u \Sigma_u^+$
C_4	$E E A$	$C_{\infty v}$	$\pi \pi \Sigma^+$	T	$F F F$
C_6	$E E A$	C_{3h}	$E' E' A''$	T_d	$F_2 F_2 F_2$
S_4	$E E A$	C_{4h}	$E E A$	O_h	$F_{1u} F_{1u} F_{1u}$
		C_{6h}	$E_u E_u A_u$		

Proprietățile de simetrie se extind și asupra stărilor de rotație și vibrație. Conform celor arătate în primul capitol, valorile proprii din ecuația lui Schrödinger, în care s-au introdus valorile corespunzătoare ale energiei potențiale, reprezintă energia stărilor de vibrație respective. Fiecărei valori proprii îi corespunde o funcție proprie care poate fi descrisă în funcție de coordonatele normale. S-a arătat de asemenea că aceste coordonate și, o dată cu ele, funcțiile proprii, pot fi simetrice (rămîn nemodificate) sau antisimetrice (își schimbă sensul) față de operația de simetrie efectuată. În felul acesta, o dată cu stabilirea tipului de simetrie a funcțiilor proprii, se pot defini proprietățile de simetrie ale stărilor (nivelelor) de vibrație din moleculă. Comportarea nivelelor de vibrație este dată direct de valorile numerelor cuantice corespunzătoare.

De exemplu, pentru o vibrație antisimetrică față de un plan de simetrie, nivelele de energie sînt simetrice sau antisimetrice, după cum numărul cuantic este par sau impar; pentru o vibrație simetrică față de un plan de simetrie, toate nivelele sînt simetrice, indiferent de valoarea numărului cuantic.

În anumite condiții (v. mai departe) valoarea proprie (de vibrație) a unei molecule cu N atomi poate fi considerată ca o sumă de $3N$ valori proprii ale unor oscilatori armonici; în consecință, funcția proprie totală este produsul celor $3N$ funcții proprii ale acestor oscilatorii armonici. Pentru o vibrație antisimetrică, această funcție poate fi simetrică sau antisimetrică, după cum suma numerelor cuantice de vibrație constituie un număr par sau impar.

Proprietățile de simetrie ale dipolmomentelor și nivelelor de vibrație, alături de cele referitoare la modurile normale de vibrație, sînt deosebit de importante în stabilirea regulilor de selecție. Datorită acestora se poate stabili care dintre modurile normale de vibrație sînt active în infraroșu și ce nivele de energie se pot combina, cu alte cuvinte ce diferență de termeni spectrali sînt posibile. Alături de regulile de selecție (pur numerice) ale numerelor cuantice, regulile menționate mai sus constituie mijlocul de a obține o imagine cît mai satisfăcătoare a spectrelor teoretice.

k. Nivelele de energie și spectrele de vibrație ale moleculelor poliatomice.

În mecanica cuantică, frecvențele de vibrație ale unei molecule poliatomice se calculează pornind de la ecuația (I.9) formulată de Schrödinger pentru un sistem de N particule. Introducînd în (I.9) coordonatele normale și valorile corespunzătoare ale energiei potențiale, ecuația poate fi descompusă în $3N$ ecuații corespunzînd energiilor a $3N$ oscilatori armonici dintre care 6 (în cazul moleculelor neliniare) sau 5 (în cazul moleculelor liniare), au frecvența egală cu zero (fiind în realitate mișcări de translație și rotație). În felul acesta se ajunge la același rezultat ca în mecanica clasică: mișcarea de vibrație a unei molecule poliatomice este rezultanta suprapunerii a $3N-6$, respectiv $3N-5$ oscilații armonice liniare. Valorile proprii (stările de energie, v. p. 28) ale fiecăreia din cele $3N$ ecuații menționate sînt:

$$E_i = h\nu'_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (I.103)$$

în care $v_i = 0, 1, 2, \dots$ este numărul cuantic de vibrație și ν' este frecvența oscilatorului. Energia totală de vibrație a întregului sistem este deci:

$$E(v_1, v_2, v_3, \dots) = h\nu'_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu'_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu'_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (I.104)$$

Termenii spectrali corespunzători (v. p. 26) sînt:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \frac{E(v_1, v_2, v_3, \dots)}{hc} \quad (I.105)$$

Notînd

$$\omega_1 = \frac{\nu'_1}{c}; \quad \omega_2 = \frac{\nu'_2}{c}; \quad \omega_3 = \frac{\nu'_3}{c}, \dots \quad (I.106)$$

se obține:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (I.107)$$

ω_i este frecvența de vibrație (clasică), măsurată în cm^{-1} . Pentru a cuprinde și vibrațiile degenerate, ecuația de mai sus poate fi scrisă sub forma:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad (\text{I.108})$$

unde d_i este gradul de degenerare (în cazul vibrațiilor nedegenerate $d_i=1$). Energia punctului zero (v. p. 39) este:

$$G(0, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 + \frac{1}{2} \omega_3 + \dots \quad (\text{I.109})$$

Pentru moleculele cu mai mulți atomi, această energie poate fi de o mărime considerabilă. Energia de vibrație este deseori exprimată în raport cu cel mai scăzut nivel de energie din moleculă (energia punctului zero):

$$\begin{aligned} G_0(v_1, v_2, v_3, \dots) &= G(v_1, v_2, v_3, \dots) - G(0, 0, 0, \dots) = \\ &= \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.110})$$

În fig. I.41 este redată o parte din diagrama nivelelor de energie posibile în cazul cel mai simplu al unei molecule triatomice. Nivelele din prima serie corespund valorilor $v_1=0, 1, 2, 3, 4, 5$, respectiv 6; pentru fiecare dintre

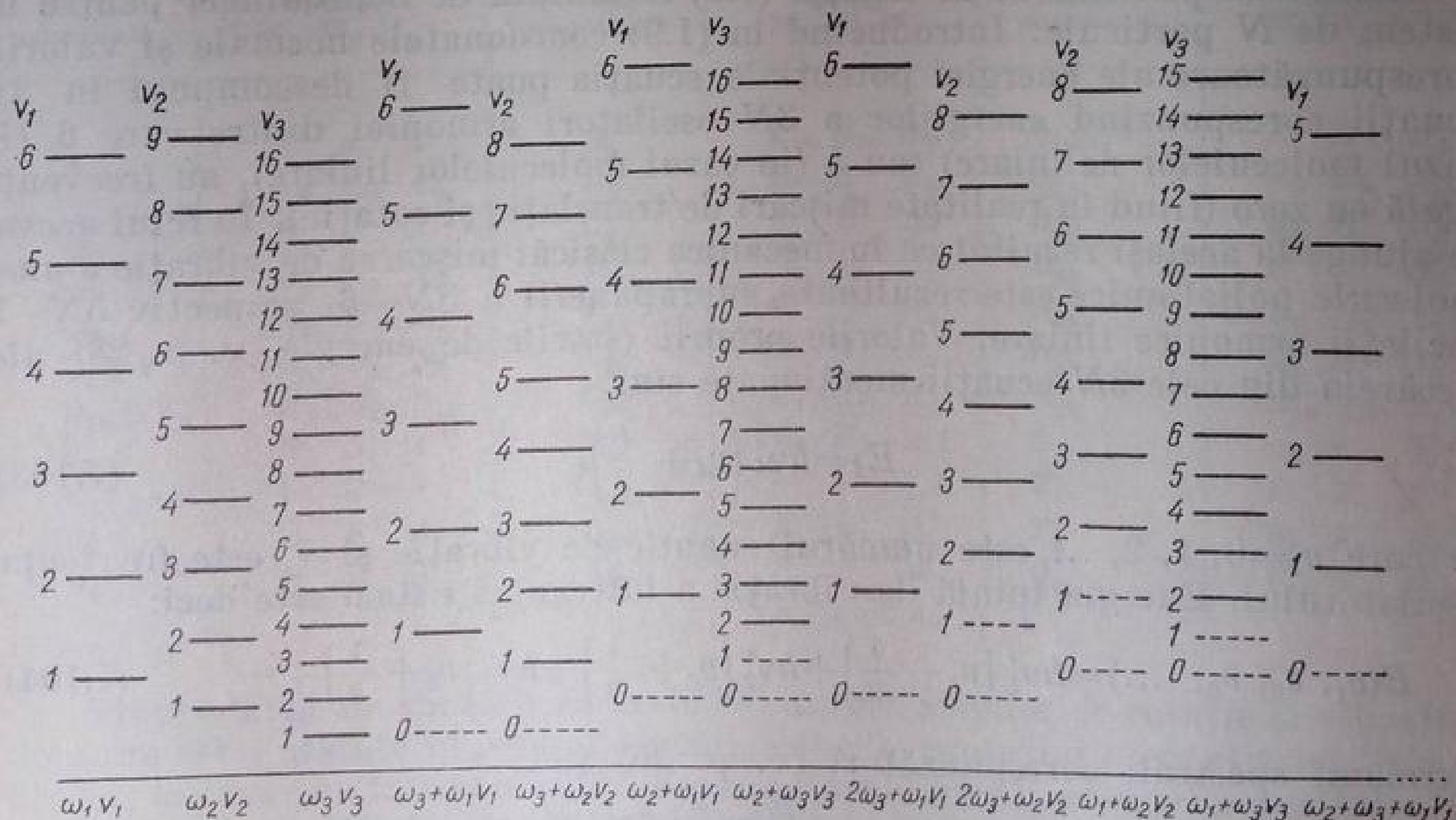


Fig. I. 41. Nivelele de vibrație ale unei molecule triatomice [1b].

aceste valori ale lui v_1 , celelalte două numere cuantice, v_2 și v_3 , sînt egale cu zero. Distanța (constantă) între două nivele consecutive este ω_1 . Nivelele din seria a doua corespund unor valori $v_2=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$, respectiv 9. Pentru fiecare din aceste valori ale lui v_2 celelalte două numere cuantice, v_1 și v_3 , sînt egale cu zero. Distanța între două nivele consecutive este ω_2 . În

seria treia, v_3 ia diferite valori de la 0 la 16, în timp ce v_1 și v_2 sînt egale cu zero. Distanța ω_3 dintre două nivele consecutive este, bineînțeles, de asemenea constantă, deoarece în exemplul dat se consideră că oscilațiile sînt liniar armonice. În continuare sînt trasate nivelele mai multor serii în care, pentru o succesiune de valori ale unuia dintre cele trei numere cuantice, celelalte două au și valori (fixe) diferite de zero. De exemplu, în seria a patra, v_1 ia valorile 0, 1, 2, 3, 4, 5 și 6; pentru fiecare din aceste valori ale lui v_1 , $v_2=1$ și $v_3=0$.

Din cele arătate rezultă că diagrama nivelelor de energie vibrațională a unei molecule poliatomice este mult mai complicată decît în cazul moleculelor biatomice, chiar cînd se consideră că oscilațiile sînt armonice.

În interacțiunea cu radiațiile infraroșii, tranzițiile de la un nivel la altul (absorbția sau emisia) sînt condiționate de variația concomitentă a momentului electric care constituie mecanismul de cuplaj în fenomenul de rezonanță¹. Modurile normale de vibrație care duc la o variație concomitentă de moment electric sînt deci *active* (absorb) în infraroșu; cele care nu îndeplinesc această condiție sînt *inactive în infraroșu*. Evident, dacă apare, variația momentului electric are aceeași frecvență ca a vibrației care o provoacă. Pentru activitatea în infraroșu a unui mod normal de vibrație este necesar și suficient ca cel puțin una din cele trei componente M_x , M_y , M_z , ale momentului electric să varieze în timpul vibrației. Aceasta nu presupune, în cazul moleculelor poliatomice, existența neapărată a unui moment electric permanent, ca în cazul moleculelor biatomice. Modificarea periodică a momentului electric poate să se refere numai la direcția, sau, atît la direcția cît și la mărimea acestuia.

În moleculele asimetrice, orice mod de vibrație duce la o variație de dipolmoment electric. Pe măsură ce simetria moleculei (deci simetria vibrației) crește, posibilitățile de modificare a momentului electric sînt mai mici. Vibrațiile total simetrice nu sînt însoțite de variații ale momentului electric (v. exemplul v_1 din fig. I. 24). Aceasta nu înseamnă că în orice moleculă cu un grad de simetrie oarecare trebuie să existe moduri de vibrație inactive în infraroșu. De exemplu, în cazul apei (fig. I.36), toate cele trei moduri normale de vibrație sînt însoțite de o variație a momentului electric și sînt active în infraroșu. Datele referitoare la activitatea în infraroșu a diferitelor specii de vibrație din tabela I.11 se bazează pe comparația dintre comportarea diferitelor moduri de vibrație față de diferite operații de simetrie și variația de moment electric corespunzătoare. În urma acestei comparații s-a stabilit că o vibrație este activă în infraroșu numai dacă se comportă față de toate operațiile de simetrie posibile în moleculă, ca cel puțin una dintre componentele momentului electric. Cu alte cuvinte, pentru a stabili activitatea în infraroșu a unui mod de vibrație de o specie dată, este suficient să se cunoască dacă cel puțin una din componentele momentului electric este

¹ Fenomenul este comparabil cu schimbul de energie între un diapazon în vibrație care este apropiat de un alt diapazon identic, dar în stare de repaus; condiția de rezonanță (frecvențe egale) fiind îndeplinită, schimbul de energie este posibil datorită mecanismului de cuplaj al aerului; al doilea diapazon intră și el în vibrație.

de aceeași specie. Astfel, în exemplul dat la p. 82, molecula $C_4H_4Br_4$ făcînd parte din grupa punctuală C_{4v} poate avea cinci specii de vibrații normale: A_1 , A_2 , B_1 , B_2 și E . Datele din tabela I.12 arată că în această grupă punctuală componentele momentului electric sînt de specia E (M_x , M_y) și A_1 (M_z). Prin urmare, sînt active în infraroșu numai modurile de vibrație din specia E și A_1 (v. tabela I.11, grupa punctuală C_{4v}).

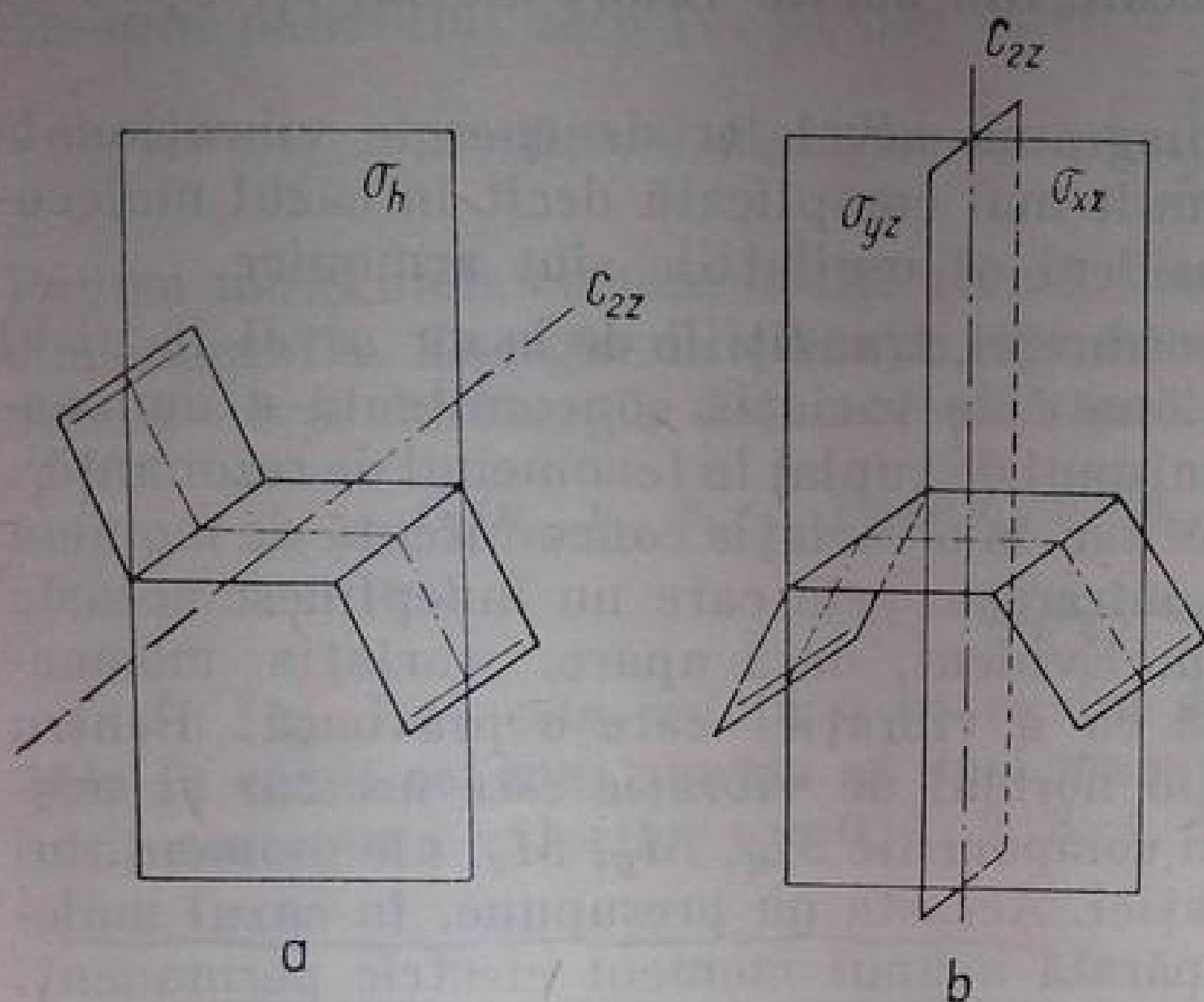


Fig. I.42. Simetria *anti* (a) și *sin* (b) triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadienei-3,7.

acestui compus. Din regula excluziunii mutuale nu trebuie să se tragă concluzia că orice vibrație activă în infraroșu este inactivă în Raman și invers; există tranziții care sînt interzise în ambele spectre.

În spectrul infraroșu al oricărei molecule există deci o serie de benzi fundamentale a căror frecvențe sînt cele rezultate prin rezolvarea ecuației seculare (I.101). Din motivele arătate mai sus, nu toate frecvențele fundamentale apar în spectrul infraroșu. Spectrul teoretic al unei molecule poate fi obținut din relația (I.107) prin aplicarea regulilor de selecție din teoria cuantică conform cărora sînt permise numai acele tranziții în care

$$\Delta v_i = \pm 1. \quad (I.111)$$

În aproximația din ecuațiile (I.103)—(I.110) s-a considerat că fiecare oscilator armonic este independent; aceasta înseamnă că numărul de undă al fiecărei benzi este

$$\nu = \omega_i. \quad (I.112)$$

Regulile de selecție obținute pe cale mecanic cuantică demonstrează valabilitatea observațiilor în legătură cu influența hotărîtoare a proprietăților de simetrie ale momentelor electrice în determinarea activității în infraroșu a modurilor normale (fundamentale) de vibrație.

Trebuie făcută o mențiune specială în legătură cu activitatea în infraroșu și Raman a vibrațiilor moleculare în grupele punctuale cu centru de simetrie, de exemplu C_{2h} (v. tabela I.11): toate modurile active în infraroșu (care nu pot fi decît antisimetrice în raport cu i) sînt inactive în Raman, în timp ce toate modurile active în Raman, sînt inactive în infraroșu. Aceasta este *regula excluziunii mutuale*. Valabilitatea acestei reguli, în cazul unuia dintre cei doi dimeri izomeri ai ciclobutadienei (fig. I.42), a constituit unul din argumentele de bază în stabilirea configurației *anti* a

1. **Anarmonicitatea și interacțiunile vibrațiilor. Armonice, benzi de combinație.** Datorită anarmonicității vibrațiilor, în spectrele infraroșii ale moleculelor poliatomice, întocmai ca la moleculele biatomice (v. p. 39), apar și armonicele $2\nu_i$, $3\nu_i$, În afară de aceasta sînt posibile și combinații $\nu_i + \nu_k$, $\nu_i - \nu_k$, $2\nu_i + \nu_k$, $2\nu_k - \nu_i$, $\nu_k + \nu_l - \nu_i$... Intensitatea benzilor armonice și de combinație este în general mult mai mică decît a benzilor fundamentale. Dacă este posibilă, identificarea acestor benzi aduce o contribuție importantă în analiza vibrațională a unei molecule.

Rezonanța Fermi. Uneori este posibil ca într-o moleculă poliatomică stările (nivelele) a două vibrații (sau combinații de vibrații) diferite să aibă aproape aceeași energie, cu alte cuvinte să fie *accidental degenerate*. Dacă vibrațiile respective sînt de aceeași specie poate avea loc o perturbare reciprocă a celor două nivele, care se manifestă prin deplasarea unuia spre energii mai joase, iar a celuilalt spre energii mai înalte. Fenomenul poate fi însoțit de intensificări importante ale benzilor corespunzătoare și este cunoscut sub denumirea de *rezonanță Fermi*, deoarece a fost observat pentru prima oară de acesta la molecula de bioxid de carbon.

În spectrul infraroșu al bioxidului de carbon se observă două benzi foarte intense, la $667,3$ și la $2349,3 \text{ cm}^{-1}$, atribuite *fundamentalelor* ν_2 (specie Π_u), respectiv ν_3 (specie Σ_u^+). În spectrul Raman ar trebui să se găsească o singură bandă intensă la 1337 cm^{-1} , corespunzătoare fundamentalei ν_1 (specie Σ_g^+); contrar așteptărilor, se înregistrează două benzi intense, la $1285,5$ și $1388,3 \text{ cm}^{-1}$. Media acestor valori ($1336,4 \text{ cm}^{-1}$) este foarte apropiată de valoarea pe care ar trebui să o aibă în mod normal prima armonică a fundamentalei ν_2 ($2 \times 667,3 = 1334,6 \text{ cm}^{-1}$). Nivelul fundamentalei ν_1 ($\nu_1=1$, $\nu_2=0$, $\nu_3=0$) fiind foarte apropiat de al armonice $2\nu_2$ ($\nu_1=0$, $\nu_2=2$, $\nu_3=0$), are loc o rezonanță Fermi al cărei rezultat este deplasarea primului nivel la o energie mai înaltă și a celui de-al doilea, la o energie mai joasă (v. fig. I.43). Raportul intensităților celor două benzi este 1:0,59. Fiecare dintre nivelele apărute în urma interacțiunii este rezultatul unei compuneri a celor două nivele care iau parte la rezonanță. De fapt armonica $2\nu_2$ are două subnivele: Σ_g^+ și Δ_g , dintre care numai primul poate fi perturbat avînd aceeași specie cu nivelul fundamentalei ν_1 . Tranziția între nivelul fundamental și nivelul Δ_g este și ea permisă în Raman, dar fiind neperturbată are intensitatea (foarte slabă) a unei armonice obișnuite și decelarea sa în spectru este dificilă.

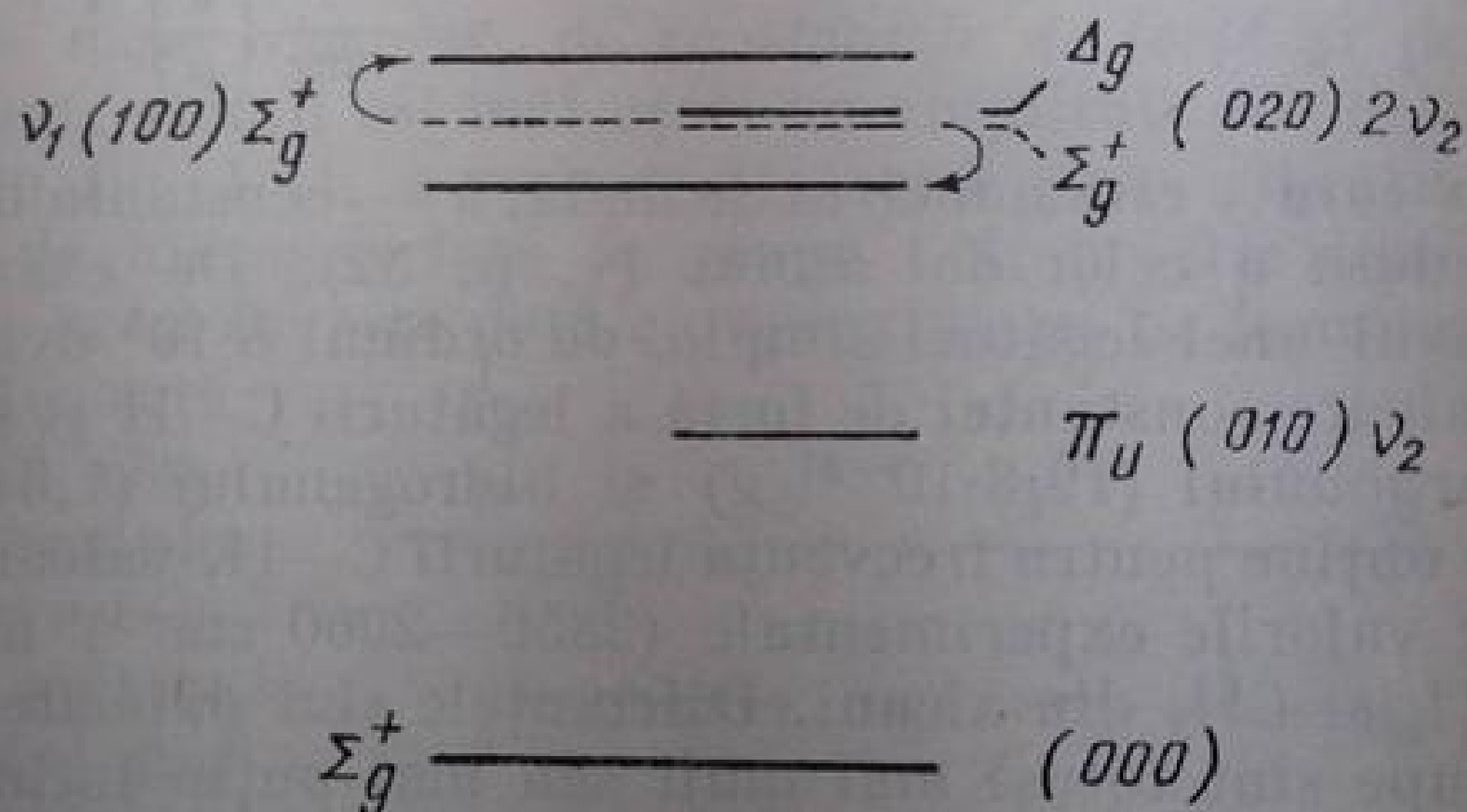


Fig. I. 43. Rezonanța Fermi la molecula de bioxid de carbon. Nivelele care se deplasează în urma perturbării sînt trasate cu linii întrerupte.

Rezonanța $\nu_1 - 2\nu_2$ are drept consecință o serie de alte rezonanțe Fermi între nivelele superioare (armonice sau combinații) corespunzătoare.

În partea a treia a acestei lucrări sînt date mai multe exemple de rezonanță Fermi.

m. **Frecvențe caracteristice de grup.** Prin compararea spectrelor unui număr mare de compuși organici s-a observat că prezența anumitor tipuri de legături (de exemplu O—H, N—H, $\equiv\text{C—H}$, >C—H , $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ etc.), în molecule diferite poate fi corelată cu apariția constantă a unor benzi de absorbție în infraroșu a căror poziție se modifică foarte puțin de la un compus la altul: s-ar putea presupune deci că grupa de atomi considerată vibrează independent (cu o frecvență proprie). Acest fel de frecvențe sînt cunoscute sub denumirea generală de *frecvențe caracteristice de grup*. Această noțiune este în contradicție cu datele teoretice conform cărora o *absorbție în infraroșu* se datorește unei *vibrații normale active* care implică vibrația *tuturor* atomilor din moleculă. Contradicția este numai aparentă. O legătură chimică, de exemplu C—H, are practic aceeași structură electronică, deci aceeași constantă de forță, în diferite molecule, cu condiția ca, în jurul legăturii, structura moleculară să fie asemănătoare. Dacă se admite că influența restului moleculei este foarte mică (v. mai departe exemplul HCN) se poate considera că vibrația normală este localizată în legătura respectivă și determinată de constanta de forță și de masa atomilor conform legii lui Hooke.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (\text{I.113})$$

în care ν este numărul de undă, k — constanta de forță a legăturii și μ — masa redusă a celor doi atomi (v. p. 32). De exemplu, valoarea lui k este, în cazul unei legături simple, de ordinul $5 \cdot 10^5$ dyn/cm; dacă se atribuie această valoare constantei de forță a legăturii C—H și se introduc masele atomice ale carbonului ($19,8 \cdot 10^{-24}$ g) și hidrogenului ($1,64 \cdot 10^{-24}$ g), din relația (I.113) se obține pentru frecvența legăturii C—H, valoarea de 3040 cm^{-1} , comparabilă cu valorile experimentale ($2850 - 2960 \text{ cm}^{-1}$) înregistrate pentru grupele CH, CH_2 și CH_3 din alcani. Diferențele sînt datorite faptului că vibrațiile fiecărei grupe sînt totuși mai mult sau mai puțin influențate de structura moleculei din imediata sa vecinătate. Dacă frecvențele ar fi complet neinfluențate, informațiile obținute din spectrul infraroșu s-ar limita la un răspuns afirmativ sau negativ în legătură cu existența unei anumite grupe de atomi în moleculă. Variațiile constantei de forță a unei legături în funcție de modificarea structurii electronice a legăturii duc la modificări specifice ale frecvenței de vibrație, fapt care permite posibilitatea caracterizării mai exacte a legăturii respective.

Deplasările de frecvență sînt datorite în general unor *influențe mecanice* sau unor *influențe electronice*. Efectele mecanice se manifestă în urma unor *modificări de masă* sau a unor *cuplaje* între vibrațiile legăturilor adiacente; ele nu afectează constanta de forță a legăturii. Interacțiunile electronice pot influența forma și frecvența vibrațiilor numai prin modificări ale constantelor de forță individuale, datorite modificărilor densității de electroni prin *efecte*

de conjugare sau inductive. Aceste efecte se transmit prin intermediul legăturilor chimice. În unele cazuri se pot produce *efecte sterice* care se manifestă fie prin *împiedicarea unor efecte electronice* (de exemplu, împiedicarea conjugării în 2, 3, 5, 6-tetrametil-acetofenonă prin abaterea grupei $C=O$ din planul inelului aromatic datorită volumului mare al substituenților), fie prin *influențe polare* transmise prin spațiu (de exemplu, în α -brom-ciclohexanona având halogenul în poziție *ecuatorială* frecvența grupei carbonil este cu 20 cm^{-1} mai înaltă decât în cetonele nesubstituie, în timp ce în compusul cu halogen *axial* deplasarea acestei frecvențe nu este mai mare de $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$; creșterea frecvenței în cazul orientării paralele a legăturilor $C-Hal$ și $C=O$ este atribuită unei *interacțiuni dipol-dipol* transmise prin spațiu, cu alte cuvinte, unui *efect de câmp*). Trebuie menționat faptul că efectele electrice includ de asemenea modificări (uneori importante) în intensitatea benzilor corespunzătoare vibrațiilor afectate.

Rareori se întâmplă să nu se poată deosebi interacțiunile mecanice de cele electronice, cum este cazul legăturilor de hidrogen care implică, se pare, o combinație a celor două forme de interacțiune. De altfel, aceste legături trebuie considerate cu totul aparte.

Exemplul simplu al vibrațiilor moleculei HCN (fig. I.44, a) permite o definire clară a noțiunilor de *frecvență de grup*, *vibrație de valență* și *vibrație de deformare*. Se reamintește că un mod normal de vibrație trebuie să se desfășoare astfel încât să nu se modifice poziția centrului de greutate al moleculei. Direcția și mărimea vectorilor mișcării pentru o frecvență dată sînt determinate de *masa atomilor*, de *constantele de forță* și de *unghiurile dintre legături*. Evident, atomii cei mai ușori au amplitudinile cele mai mari. Astfel, modul ν_3 din fig. I.44, a se caracterizează prin vibrația aproape exclusivă a atomului de hidrogen față de grupa CN, practic imobilă. Frecvența unei vibrații de acest fel este dată cu aproximație de formula (I.113), deoarece ea este caracterizată prin prezența unei singure forțe elastice. Modul ν_3 constituie un exemplu tipic de *frecvență de grup*. Este de așteptat ca în orice compus care conține grupa $H-C-X$ (unde X este restul mai greu, mono- sau poliatomic al moleculei) să existe un mod normal de vibrație caracterizat prin oscilația atomului de hidrogen legat, prin atomul de carbon, de restul moleculei. Un asemenea mod poartă denumirea de *vibrație de valență*,

deoarece oscilațiile au loc numai de-a lungul liniilor de valență. Dacă se consideră modurile ν_1 (2089 cm^{-1}) al moleculei HCN (fig. I.44, a) și ν_3 (2200 cm^{-1}) al moleculei ClCN (fig. I.44, b) se poate observa cu ușurință că este vorba de *vibrații de valență* CN, deoarece în primul caz atomii C și H se deplasează împreună în sens opus deplasării atomului N, iar în al doilea caz, atomul de Cl este practic imobil. Denumirea *vibrație de valență* (datorită lui Mecke) poate fi înlocuită cu denumirile *vibrație de alungire* sau *vibrație de întindere*

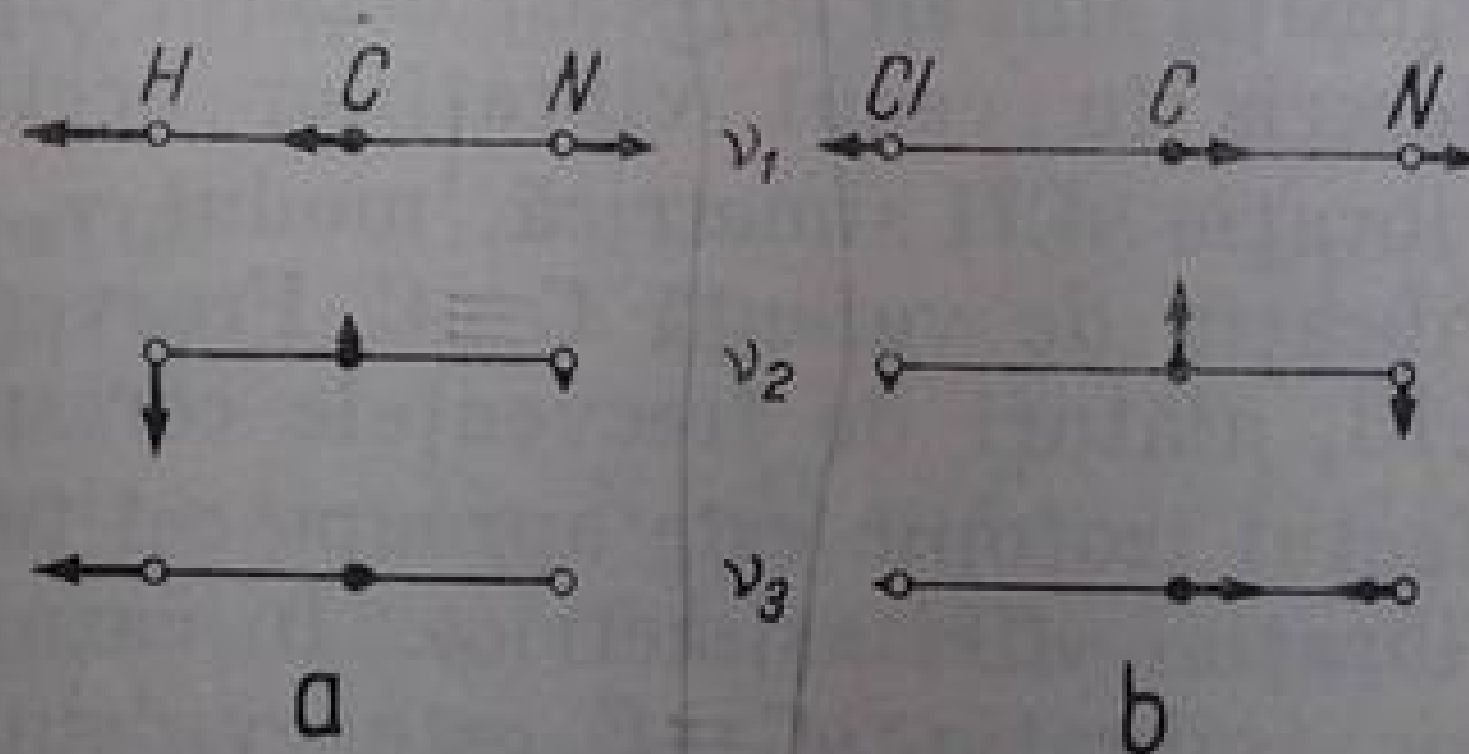


Fig. I. 44. Modurile normale de vibrație ale moleculelor HCN (a) și ClCN (b).

(sugerate de traducerea din limba engleză a expresiei „bond-stretching vibration“). Deseori o vibrație de valență se notează prescurtat cu litera ν alături de grupa la care se referă: de exemplu νCH .

Vibrațiile ν_2 din fig. I.44, *a* și *b* se caracterizează prin modificarea unghiurilor dintre liniile de valență. Din această cauză au fost denumite *vibrații de deformare*; ele se notează cu δ , de exemplu δCH . Dacă oscilația momentului electric este perpendiculară pe un plan principal (de exemplu planul moleculei), vibrația de deformare se notează cu γ ; dacă oscilația momentului este paralelă cu acel plan, se păstrează notația δ .

Tabela I.13

Frecvențele vibrațiilor de valență în C_2H_2 și C_2D_2

Natura vibrației	C_2H_2 cm^{-1}	C_2D_2 cm^{-1}	Raport ¹ $\nu\text{CH}/\nu\text{CD}$	Specia vibrației
νCH sim	3374	2701	1,249	Σ_g^+
νCH asim	3287	2427	1,354	Σ_u^+
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	1974	17 2	1,120	Σ_g^+

¹ Teoretic 1,41.

mației frecvențelor de grup este *cuplajul* dintre vibrațiile legăturilor adiacente. De exemplu, dacă vibrațiile de valență C—H și $\text{C}\equiv\text{N}$ din HCN ar constitui oscilații armonice liniare izolate, ele ar trebui să urmeze legea lui Hooke (I.113); astfel, la înlocuirea hidrogenului cu deuteriu (v. p. 51) frecvența legăturii CD ar trebui să fie mai mică decât a legăturii CH (raport $\nu\text{CH}/\nu\text{CD}=1,41$) devenind 2430 cm^{-1} , în timp ce frecvența vibrației $\text{C}\equiv\text{N}$ ar trebui să rămână neschimbată (2089 cm^{-1}). În realitate, frecvențele respective sînt, în DCN , 2629 și 1906 cm^{-1} . Aceasta demonstrează că vibrația ν_3 nu este influențată în întregime numai de masa atomului H , iar vibrația ν_1 nu este în întregime independentă de masa lui H . Cele două vibrații sînt în oarecare măsură *cuplate*. Procesul de cuplare poate fi mai bine descris în cazul vibrațiilor acetilenei (v. fig. I.45). Modul ν_1 constituie o vibrație νCH simetrică, modul ν_3 , o vibrație νCH asimetrică, iar modul ν_2 , vibrația de valență $\text{C}\equiv\text{C}$. Frecvențele acestor vibrații sînt redată în tabela I.13, alături de frecvențele corespunzătoare din C_2D_2 . Se poate observa că efectul izotopic este aproape cel teoretic (pentru oscilatorul armonic) în cazul vibrației νCH asimetrice. În cazul vibrației simetrice, efectul este mult mai mic; vibrația $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ este evident influențată. Aceasta arată că modurile $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ și νCH sim sînt apreciabil cuplate unul cu celălalt, în timp ce νCH asim păstrează o independență aproape totală. Această selecție în cuplajul vibrațiilor se datorește faptului că *se pot cupla numai vibrațiile care aparțin aceleiași specii de simetrie*. În exemplul dat, vibrațiile cuplate (ν_1 și ν_2) au, amîndouă, simetria Σ_g^+ . Cele de mai sus arată că frecvențele de grup trebuie să fie interpretate cu multă prudență.

În general, există două categorii de frecvențe de grup: din prima categorie fac parte frecvențele datorite oscilațiilor unui atom foarte ușor (H sau D) influențate doar puțin de structura și vibrațiile restului moleculei. Cele mai înalte frecvențe aparțin legăturilor X—H , deoarece constanta de forță a acestor

legături nu este mult diferită de aceea a altor legături simple covalente (X—Y), în timp ce masa redusă a atomilor X și H este considerabil mai mică. În infra-roșu, cea mai înaltă frecvență fundamentală (3950 cm^{-1}) este datorită legăturii

Vibrația	Numărul de undă cm^{-1}	Specia vibrației	Natura vibrației	Activitatea	
				R	IR
ν_1	3374	Σ_g^+	$\nu\text{CH sim}$	a	ia
ν_2	1974	Σ_g^+	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	a	ia
ν_3	3287	Σ_u^+	$\nu\text{CH asim}$	ia	a
ν_{4a}	612	Π_g	$\delta\text{C}\equiv\hat{\text{C}}-\text{H sim}$	a	ia
ν_{4b}					
ν_{5a}	729	Π_u	$\delta\text{C}\equiv\hat{\text{C}}-\text{H asim}$	ia	a
ν_{5b}					

Fig. 1.45. Modurile normale de vibrație ale acetilenei.

H—F (legătura H—H nu poate fi pusă în evidență decît în Raman, la 4400 cm^{-1}) Frecvența scade pe măsură ce greutatea atomică a halogenului crește: HCl absoarbe la 2900 cm^{-1} , HBr la 2650 cm^{-1} , iar HI, la 2309 cm^{-1} .

În legăturile X—D, deplasarea izotopică se datorește exclusiv efectului de masă, deoarece constantele de forță (structurile electronice) ale legăturilor X—H și X—D sînt practic egale (v. p. 51). Din relațiile (I.113) și (I.22) rezultă:

$$\frac{\nu_{\text{X-D}}}{\nu_{\text{X-H}}} = \left(\frac{2+m}{2+2m} \right)^{1/2} \quad (\text{I.114})$$

unde m este greutatea atomică a lui X. Pentru O—D, N—D și C—D factorii de deplasare calculați cu relația (I.114) sînt $\sqrt{1,89}$, $\sqrt{1,87}$, respectiv $\sqrt{1,86}$ (aproximativ $\sqrt{2}$). Așa cum s-a arătat (v. p. 98), deplasările observate la substituția cu deuteriu sînt mai mici decît cele așteptate.

În cazul legăturilor X—Y, în care atît X cît și Y sînt atomi grei, creșterea masei reduse duce la o scădere apreciabilă a frecvenței. Legăturile C—C, C—O și C—N absorb în regiunea de frecvență mijlocie contribuind la aspectul complex al spectrelor de compuși organici între 700 și 1500 cm^{-1} .

Constanta de forță a legăturilor duble, X=Y, este aproximativ dublă față de cea a legăturilor covalente simple. În consecință, frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor C=C, C=O, C=N și N=O sînt cuprinse între 1500 și 2000 cm^{-1} . Structura electronică a legăturilor X=Y este foarte sensibilă la efecte inductive și de conjugare. Așa cum se arată în partea a treia

a lucrării, mici deplasări de frecvențe caracteristice acestor grupe pot fi interpretate semicantitativ ca modificări ale caracterului de dublă legătură.

În legăturile $X \equiv Y$, constanta de forță are o valoare de aproximativ trei ori mai mare decât constanta de forță a legăturii simple $X-Y$. Aceasta duce la creșterea frecvenței peste 2000 cm^{-1} . Legăturile $C \equiv C$ și $C \equiv N$ absorb între 2000 și 2300 cm^{-1} . Cuplajul legăturilor cu constantă de forță mare este mult mai redus decât în cazul celorlalte legături.

Datorită constantei de forță mult mai mici, vibrațiile de deformare $X-H$ și $X-Y$ au frecvențe mult mai joase decât cele de valență. În general, benzile δCH apar în regiunea $650-1650 \text{ cm}^{-1}$, suprapunându-se cu benzile vibrațiilor de valență $X-Y$. În multe cazuri au loc fenomene de rezonanță între vibrațiile $\nu X-Y$ și $\delta X-H$ cu frecvențe practic coincidente; acest fapt complică și mai mult interpretarea spectrelor infraroșii în regiunea respectivă, dar duce în același timp la un aspect caracteristic fiecărui compus. Vibrațiile de deformare $O-H$ au frecvențe cuprinse între 1200 și 1400 cm^{-1} . Deformațiile NH apar peste 1500 cm^{-1} .

În fig. 1.46 sînt redată limitele aproximative ale principalelor frecvențe caracteristice de grup. Deformațiile $X-Y$ au loc cu frecvențe foarte scăzute (sub 500 cm^{-1}).

Un alt tip de frecvențe caracteristice este datorit vibrațiilor de schelet; de exemplu în cazul benzenului, toți cei șase atomi de carbon contribuie la anumite moduri de vibrație care nu sînt localizate într-o anumită

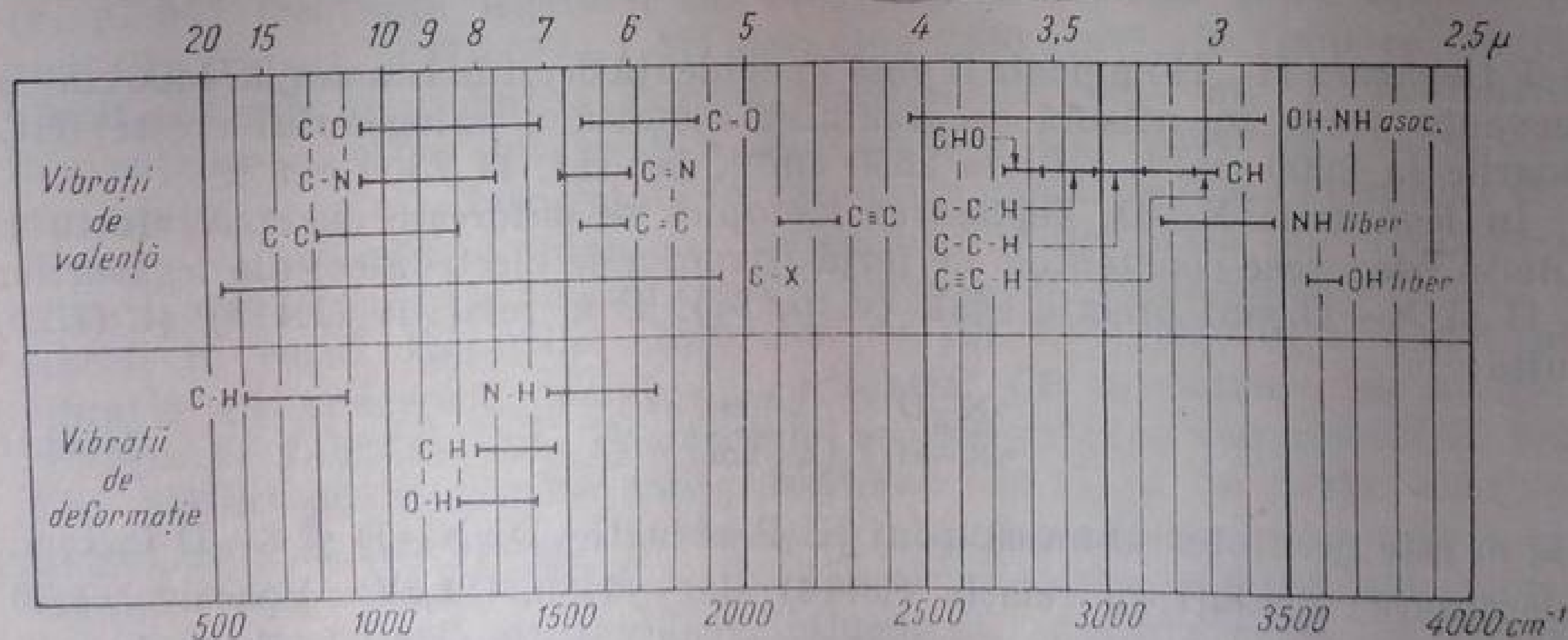


Fig. 1.46. Limitele aproximative ale principalelor frecvențe caracteristice de grup.

legătură. Substituenții la nucleu nu modifică esențial frecvențele de schelet (v. acolo). Grupele izopropil, izobutil, *terț*-butil etc. au de asemenea frecvențe caracteristice.

În anexa I se arată mai amănunțit frecvențele caracteristice din principalele clase de compuși organici prezentați în această carte. Se menționează că împărțirea convențională a vibrațiilor în două categorii, *de valență* și *de deformare*, foarte utilă în descrierea spectrelor de vibrație ale compuşilor organici, nu este întotdeauna adecvată. În unele cazuri, diferențierea strictă a vibrațiilor

de valență și a celor de deformare este împiedicată de efectele de cuplaj cu alți atomi din vecinătate. Acesta este mai ales cazul unor grupe aflate în interiorul catenelor, care, spre deosebire de grupele terminale, nu pot fi tratate în termenii stricți ai clasificății *valență-deformare*.

În general, tabelele de benzi caracteristice servesc numai pentru o primă orientare în interpretarea spectrelor infraroșii. Folosirea exclusivă a tabelelor poate duce de multe ori la concluzii greșite.

4. Spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor poliatomice

În moleculele poliatomice (cu momente de inerție mari), nivelele de rotație sînt prea apropiate unele de altele pentru a putea fi rezolvate; atunci cînd pot fi observate, benzile de rotație-vibrație ale acestor molecule constituie de fapt *anvelopa* structurilor fine ale ramurilor *P*, *Q* și *R*. Ramurile *P* și *R* corespund diferitelor valori pe care le ia numărul cuantic de vibrație concomitent cu creșterea sau descreșterea numărului cuantic de rotație (v. spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor biatomice la p. 43); ramura *Q* corespunde variației numărului cuantic de vibrație, fără o modificare concomitentă a numărului cuantic de rotație. Forma și intensitatea ramurilor *P*, *Q* și *R* este determinată de reguli de selecție bazate pe simetria vibrațiilor și pe raportul momentelor de inerție în jurul celor trei axe principale (*A*, *B*, *C*) ale moleculei. Cu alte cuvinte, conturul benzilor de rotație-vibrație este strîns legat de simetria moleculei.

Spre deosebire de moleculele biatomice, moleculele poliatomice liniare ($I_A=0$, $I_B=I_C$) pot avea, în afara vibrațiilor de valență, și vibrații de deformare. Vibrațiile de valență, în timpul cărora momentul de tranziție este orientat de-a lungul axei de simetrie a moleculei, se numesc *vibrații paralele*, iar benzile de absorbție corespunzătoare se numesc *benzi paralele*. Aceste benzi se caracterizează prin prezența ramurilor *P* și *R* și absența ramurii *Q* (v. banda ν_3 din spectrul bioxidului de carbon în fig. I.47, a), deoarece ca și moleculele biatomice heteronucleare, moleculele poliatomice liniare nu posedă electroni neîmperecheați (v.p. 50) care să provoace apariția unui moment unghiular în jurul axei. Dimpotrivă, *benzile perpendiculare* (corespunzătoare vibrațiilor de deformare în care direcția momentului de tranziție este perpendiculară pe axa de simetrie a moleculei) prezintă și o ramură *Q*, asociată cu momentul unghiular datorit mișcărilor nucleelor, perpendicular pe axa de simetrie (v. banda ν_2 din fig. I.47, b).

Molecula de metan constituie un exemplu de rotator (giroscop) sferic ($I_A=I_B=I_C$). Singura specie de vibrații active în infraroșu (v. tabela I.11, grupa punctuală T_d) este specia F_2 din care fac parte vibrația de valență ν_3 ($3020,3\text{ cm}^{-1}$) și vibrația de deformare ν_4 ($1306,2\text{ cm}^{-1}$). Benzile de rotație-vibrație ale rotatorului sferic au o structură asemănătoare cu a benzilor perpendiculare ale moleculelor liniare. În fig. I.47, c este redată banda de rotație-vibrație ν_3 a metanului.

Moleculele de benzen și clorură de metil constituie exemple de *rotator simetric* ($I_A \neq I_B=I_C$). Dacă cele două momente de inerție egale între ele sînt

mai mici decît al treilea, molecula se numește *rotator simetric aplatisat*; acesta este cazul benzenului. Dacă cele două momente de inerție egale între ele sînt mai mari decît al treilea, rotatorul este *alungit*. Acesta este cazul clorurii de metil.

Cînd variația momentului electric are loc de-a lungul axei de simetrie principale, vibrația și banda de absorbție corespunzătoare sînt *paralele*. Cînd

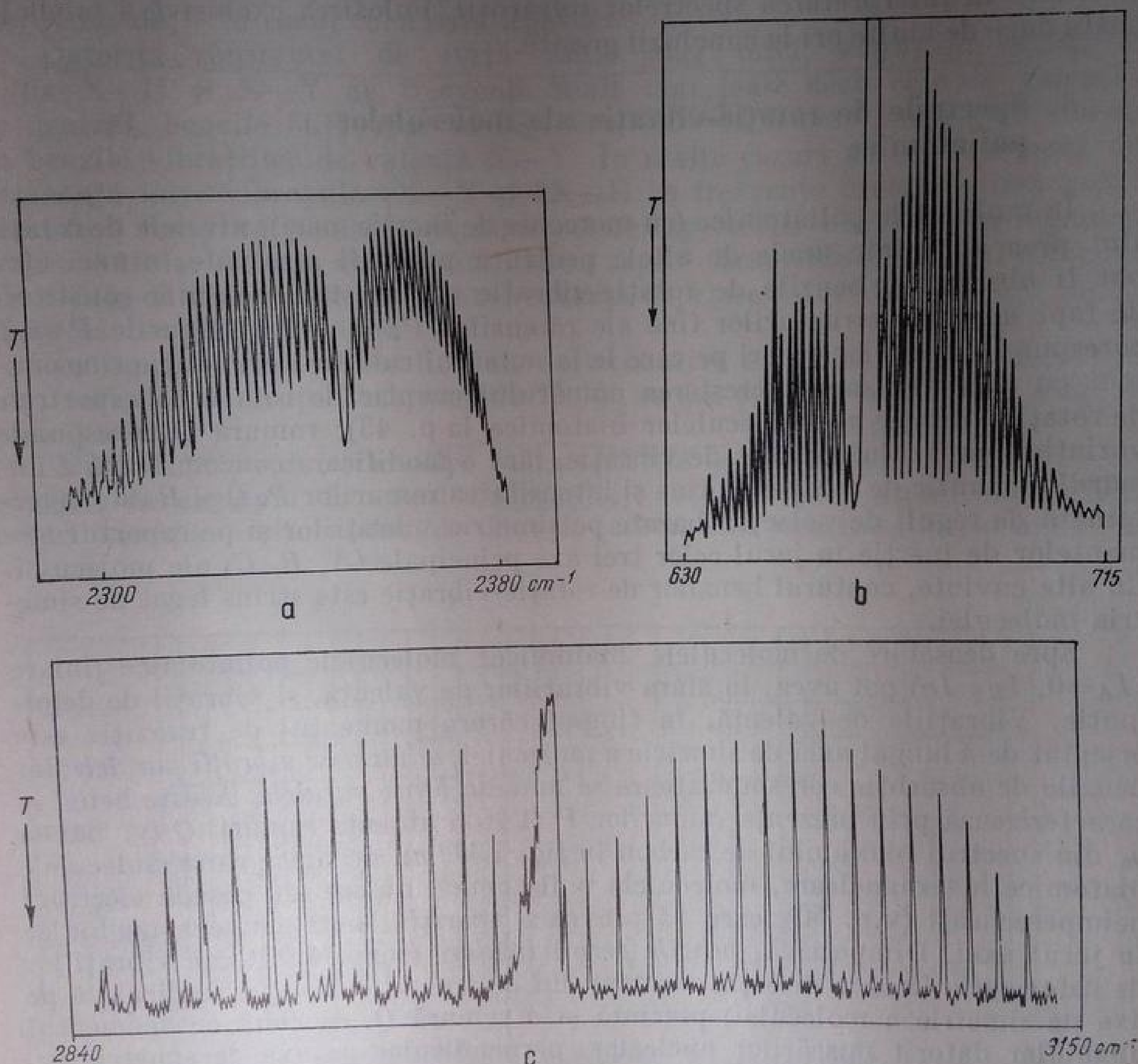


Fig. I. 47. Spectre de rotație-vibrație:

a — banda ν_2 de tip paralel din spectrul bioxidului de carbon; *b* — banda ν_2 de tip perpendicular din spectrul bioxidului de carbon; *c* — banda ν_3 din spectrul metanului.

momentul de tranziție este orientat perpendicular pe această axă, vibrația și banda de absorbție corespunzătoare sînt *perpendiculare*.

În cazul rotatorului simetric sînt posibile și *benzi hibride*, care au pe de o parte un *caracter paralel*, iar pe de alta, un *caracter perpendicular*. În funcție de regulile de selecție care se aplică, pot să apară o serie de *sub-benzi* notate cu P_P , P_Q , P_R , Q_P , Q_Q , Q_R , R_P , R_Q , R_R . În cazul în

care se pot obține, anvelopele benzilor sînt complicate. În linii mari, banda paralelă a unui rotator simetric alungit este asemănătoare cu banda perpendiculară a unei molecule liniare. În benzile perpendiculare, seriile de linii Q_P , Q_Q și Q_R nerezolvate pot să apară ca benzi mai intense decît liniile învecinate.

Cele mai multe molecule constituie modele de *rotator asimetric* ($I_A < I_B < I_C$). Benzile observate pot fi de trei tipuri: *A*, *B* sau *C*, în funcție de orientarea momentului de tranziție de-a lungul axei momentului de inerție celui mai mic, mediu, respectiv celui mai mare. Mai mult decît la orice alt tip de molecule, în acest caz există posibilitatea apariției benzilor *hibride*.

În general, în chimia organică nu se pune problema interpretării structurilor fine de rotație-vibrație; analiza unor astfel de benzi la molecule mici a avut însă o importanță deosebită în stabilirea unor frecvențe caracteristice de grup.

5. Vibrații moleculare în lichide și solide

Trecerea de la starea gazoasă la starea lichidă duce la modificări importante ale spectrelor infraroșii, datorite ciocnirilor și interacțiunilor moleculare a căror manifestare este cu atît mai puternică, cu cît distanța dintre molecule este mai mică. Primul aspect al acestor modificări îl constituie dispariția structurii de rotație a benzilor de vibrație. De exemplu, în cazul acidului clorhidric (fig. I.48), creșterea presiunii este însoțită întîi de lărgirea și suprapunerea progresivă a liniilor din structura fină. La 45 At nu se mai poate observa decît conturul ramurilor *P* și *R*, iar dincolo de punctul critic cele două ramuri se disting din ce în ce mai greu. În fază lichidă, la -45°C , nu se mai înregistrează decît o singură bandă a cărei absorbție maximă este situată la o frecvență puțin mai scăzută decît originea benzii de rotație-vibrație (ν_0) a gazului la presiune normală. Aceasta demonstrează că molecula de HCl în fază lichidă este lipsită de stări de rotație cuantificate. Cu foarte rari excepții (de ex. H_2), această observație este valabilă pentru toate moleculele în stare lichidă. În unele cazuri s-a observat structura de rotație a unor benzi de vibrație în spectrele unor *soluții* (de exemplu amoniac în apă și apă în tetraclorură de carbon). În *stare solidă* (tot cu excepția hidrogenului) nu s-a putut pune în evidență (pe cale spectroscopică) rotația cuantificată a moleculelor.

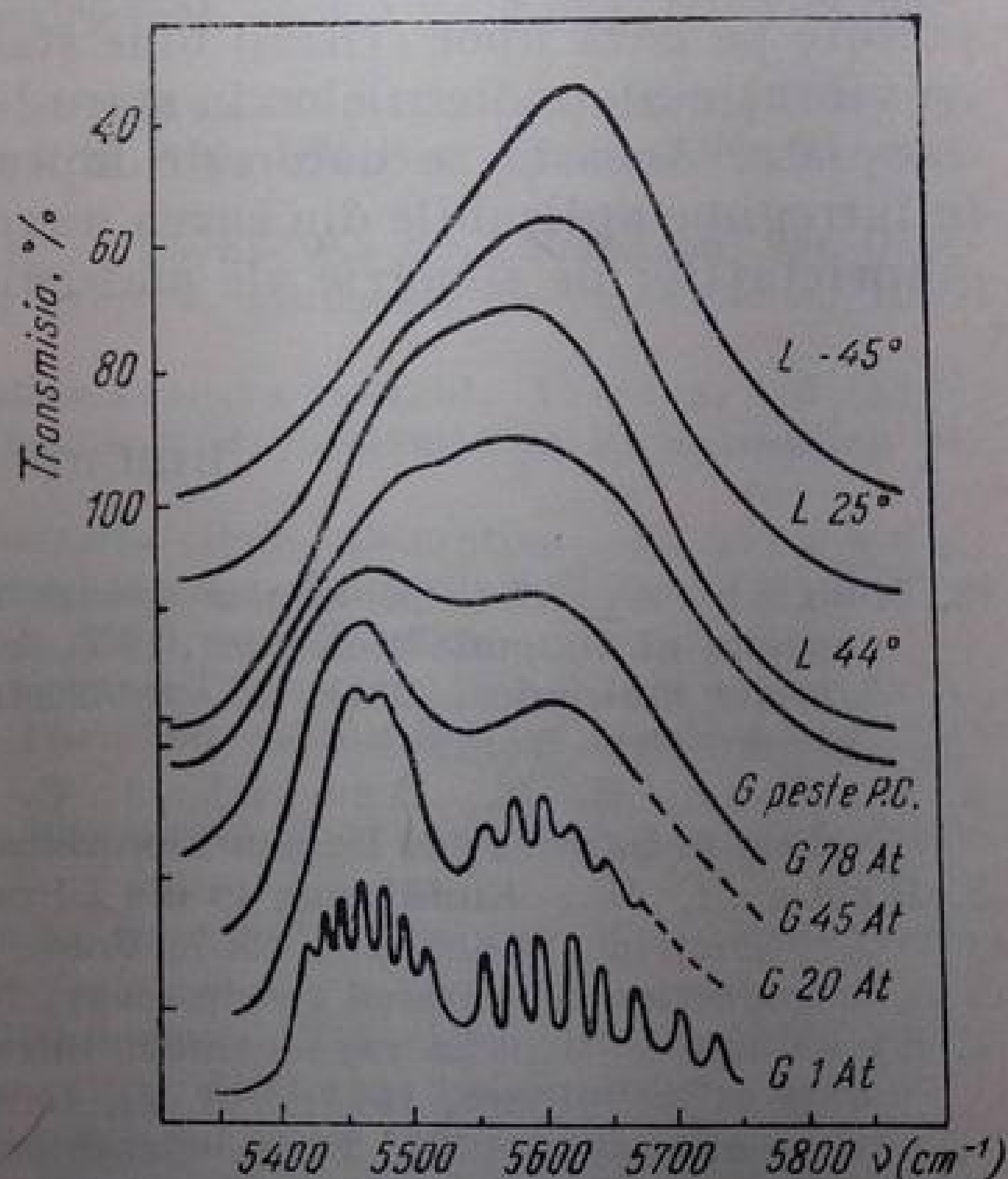


Fig. I. 48. Banda primei armonice a acidului clorhidric în stare gazoasă (*G*) și lichidă (*L*) la diferite presiuni și temperaturi [1 b].

În ce privește vibrațiile moleculare, acestea pot avea loc atât în fază lichidă cât și în fază solidă. Modificările care apar în vibrația unei molecule prin trecerea de la starea de vapori în stare lichidă sau solidă pot fi clasificate în două categorii: 1) deplasări de frecvență și 2) apariția unor benzi noi. Modificările de frecvență sînt în general mici (pînă la 5%) la trecerea de la vapori la lichid. Aceste deplasări pot fi uneori mai mari la trecerea în soluție. Un exemplu caracteristic de apariție a unor benzi noi îl constituie cazurile de *asociație dimeră* și *polimeră* prin *legături de hidrogen* (v. acolo). În cazul izomerilor de conformație (la molecule cu rotație internă), spectrele infraroșii se simplifică uneori la trecerea în stare solidă datorită favorizării energetice a uneia dintre conformațiile izomere (v.p. 193). În timp ce spectrele de vibrație ale moleculelor libere, în stare gazoasă, sînt strict dependente de simetria moleculară, spectrele moleculelor în stare cristalină pot fi interpretate pe baza unor criterii analoge în care grupele de simetrie spațială, respectiv numărul de molecule dintr-o celulă elementară, au un rol primordial. Mișcările nucleelor în cristale pot avea loc în cadrul *vibrațiilor de rețea* (în care moleculele sînt considerate rigide) sau în cadrul *vibrațiilor moleculare* (corespunzătoare vibrațiilor din moleculele libere, dar influențate de forțele intermoleculare din celula elementară). Spectrul unei molecule în stare cristalină este cu atât mai deosebit de spectrul moleculei libere, cu cât polaritatea ei este mai mare.

În timp ce spectrele de vibrație ale gazelor și ale cristalelor pot fi interpretate pe baza unor criterii bine stabilite (fie ele chiar complicate), spectrele de vibrație ale moleculelor în stare lichidă nu oferă posibilitatea unor analize complete. Aceasta se datorește faptului că regulile de selecție nu mai sînt în întregime aplicabile din cauza pierderii mai mult sau mai puțin accentuate a proprietăților de simetrie ale moleculei, datorită influențelor intermoleculare.

BIBLIOGRAFIE:

1. Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure*, a — Vol. I, ed. 2., *Spectra of diatomic molecules*, 1950. b — Vol. II, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, 1960. D. van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey-Toronto-Londra-New York.
2. Wilson, E. B., Decius, J. C. și Cross, P. C., *Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman Vibrations*. New York, Mc. Graw-Hill Book Co., Inc., 1955.
3. Brûgel, W., *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, ed. 2., Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, 1957. Trad. în l. engleză de Katritzky, A. R.: *An introduction to infrared spectroscopy*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962.
4. Lecomte, J., *Le rayonnement infrarouge*. Vol. I, *Applications biologiques, physiques et techniques*, 1948; Vol. II, *La spectrométrie infrarouge et ses applications physico-chimiques*, 1949. Paris, Gauthier-Villars.
5. Măianț, L. S., *Teoria i rasciot kolebanie molekulî*, Moscova, Izd. A. N. U.R.S.S., 1960.
6. Bellamy, L. J., *The infrared spectra of complex molecules*, Londra, Methuen, 1959. Trad. în l. germană de Brûgel, W.: *Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution*, Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, 1962.
7. Jones, R. N. și Sandorfy, C., *The applications of infrared and Raman spectrometry to the elucidation of molecular structure*, în Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, *Chemical applications of spectroscopy* (editor West, W.), New York, 1956.

8. Schaeffer, C. și Matossi F., **Das ultrarote Spektrum** (Struktur der Materie, vol. X), Berlin, Springer, 1930.
9. Sponer, H., **Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme**, I. Tabellen, II. Text, Berlin, Springer 1936.
10. Landolt-Börnstein, **Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik**. Editori: Eucken, A. și Hellwege, K. H. Vol. I, **Atom- und Molekülphysik**, Partea 2.: **Molekeln I (Kerngerüst)**, Abschnitt **Schwingungen und Rotationen**, întocmită de Maier, W., Mecke, R., Kerkhof, F., Seidel, H. și Pajenkamp, H. Supliment: 3. Teil: **Molekeln II**, p. 557—656, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951.
11. Pauling, L. și Wilson, E. B., **Introduction to quantum mechanics**, New York, Mc. Graw-Hill, 1935.
12. Blohințev, D. I., **Bazele mecanicii cuantice** (trad. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1954.
13. Spolski, E. V., **Fizica atomică** (trad. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1952.
14. Kauzmann, W., **Quantum chemistry. An introduction**, New York, Academic Press, 1957.
15. Streitwieser, A., **Molecular Orbital Theory for Organic chemists**, New York, John Wiley & Sons Inc., 1962.
16. Barnes, R. B., Gore, C. R., Liddel, U. și Williams, V. Z., **Infrared spectroscopy, Industrial applications and Bibliography**, New York, Reinhold, 1941.
17. Dobriner, K., Katzenellenbogen, E. R. și Jones, R. N., **Infrared absorption spectra of steroids, an Atlas**, New York, 1949.
18. Randall, H. M., Fowler, R. G., Fuson, N. și Dangel, J. R., **Infrared determination of organic structure**, New York, D. van Nostrand Co, Inc., 1949.
19. Mellon, M. G., **Analytical absorption Spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1950.
20. Miller, F. A., **Applications of infrared and ultraviolet spectra to Organic Chemistry**, în Gilman, H., editor, **Organic Chemistry**, vol. III, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1953.
21. Hoyer, H., **Infrarot-Spektroskopie**. În Houben-Weyl, **Methoden der Organischen Chemie, Physikalische Methoden**, Teil 2, Stuttgart, Georg Thieme, 1955, p. 795—900.
22. Volkenstein, M. V., **Stroenie i fiziceskie svoistva molekul**, Moscova, Izd. A. N. U.R.S.S., 1955. Trad. în l. germană: **Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle**, Leipzig, B. G. Teubner, 1960.
23. Gore, R. C. și Waight, E. S., **Infrared light absorption**, în Braude, E. A. și Nachod, F. C., editori, **Determination of organic structures by physical methods**, vol. I, New York, Academic Press, 1955, p. 195—228.
24. Duncan, A. B. F., **Infrared and Raman Spectra: Theory**, în Weissberger, A., **Technique of Organic Chemistry**, Vol. IX, **Chemical applications of Spectroscopy**, New York, Interscience, 1956, p. 187—245.
25. Hummel, D., **Die Identifizierung von Kunststoff und Lackrohstoffen und daraus hergestellter Erzeugnisse**, München, 1957.
26. Staab, H., **Einführung in die theoretische Organische Chemie**, Weinheim, Verlag Chemie, 1959.
27. Mecke, R., **Wissenschaftliche Veröffentlichungen**, 1937—1960, Institut für physikalische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, 1960.
28. Cotton, F. A., **The infrared spectra of transitional metal complexes**, în Lewis, J. și Wilkins, R. G., editori, **Modern Coordination chemistry**, New York, Interscience, 1960.
29. Cross, A. D., **Introduction to practical infrared spectroscopy**, Londra, Butterworth, 1960.
30. Thompson, H. W. (editor), **Advances in Spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1961.
31. Barchevitz, M. P., **Spectroscopie infrarouge**, Paris, Gauthier-Villars, 1961.
32. Bak, B., **Elementary introduction to molecular spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962.

33. Barrow, G. M., **Introduction to molecular Spectroscopy**, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1962.
34. Bauman, R. P., **Absorption Spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962.
35. Beaven, G. H., Johnson, E. A., Willis, H. A. și Miller, R. G., **Molecular spectroscopy, Methods and applications in Chemistry** New York, The Macmillan Company, 1962.
36. Nakanishi, K., **Infrared absorbtion spectroscopy**, San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962.
37. Cole, A. R. H., **Applications of infrared spectroscopy**. În: Weissberger, A., **Technique of Organic Chemistry**, vol. XI, **Elucidation of organic structures by physical methods**, partea I, New York, Interscience, 1963.
38. Mansel Davies, editor, **Infrared spectroscopy and molecular structure (an outline of the principles)**, Amsterdam, Elsevier 1963.
39. Wilkinson, G. R., **Low frequency infrared spectroscopy**, citat (35), p. 85—110.
40. Jones, W. J., **The infrared spectra of simple molecules**, citat (35), p. 111—165.
41. Mills, I. M., **Force constant calculations for small molecules**, citat [35], p. 166—198.
42. Hadži, D., **Characteristic features in the spectra of organic molecules**, citat [35], p. 226—269.
43. Overend, J., **Quantitative intensity studies and dipole moment derivatives**, citat [35], p. 345—376.
44. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., **Infrared spectra**, În: Katritzky, A. R., **Physical methods in Heterocyclic Chemistry**, New York, Academic Press, 1963.
45. Rao, C. N. R., **Chemical applications of infrared spectroscopy**, New York, Academic Press, 1963.
46. Silverstein, R. M. și Bassler, G. C., **Spectrometric identification of organic compounds**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1963.
47. Flett, M. St. C., **Characteristic frequencies of chemical groups in the infrared**, Amsterdam, Elsevier, 1963.
48. Szymanski, H. A., **Infrared Band Handbook**, New York, Plenum Press, 1963 (with annual supplements).
49. Szymanski, H. A., **Theory and practice of infrared spectroscopy**, New York, Plenum Press, 1964.
50. Landau L. D., Lifșit, E. M. **Mecanica cuantică** (trad. din l. rusă) București, Editura tehnică 1965.
51. Geiseler, G., **Infrarotspektroskopie**. În: **Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie**. Vol. 2, Berlin, Akademie-Verlag, 1963, p. 68—142.
52. Cairns, T., **Spectroscopic problems in organic chemistry**, Vol. 1. În: **Spectroscopy in Education**, Londra, Heyden & Son, Ltd., 1964.
53. Baker, A. J., Cairns, T. **Spectroscopic Techniques in organic chemistry**. Vol. 2 În: **Spectroscopy in Education**, Londra, Heyden & Son, Ltd., 1965.
54. *. **Fizica — Manual pentru învățământul tehnic superior**, București, Ed. Didactică și Pedagogică, 1965
55. Mateescu, Gh. D., Avram, M., Nenițescu, C. D., sub tipar.

CĂRȚI NOI

1. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly, S. E., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, New York, Academic Press, 1964.
2. Dyer, J. R., **Spectral methods in qualitative organic analysis**, Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.
3. King, G. W., **Spectroscopy and molecular structure**, New York, Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1964.
4. Phillips, J. P., **Spectra-structure correlation**, New York, Academic Press, 1964.
5. Zbinden, R., **Infrared spectroscopy of high polymers**, New York, Academic Press, 1964.

APARATE ȘI METODE FOLOSITE ÎN SPECTROFOTOMETRIA ÎN INFRAROȘU

102

CAPITOLUL 1

CONSTRUCȚIA ȘI CARACTERISTICILE APARATELOR

Principiul de construcție al aparatelor moderne folosite în spectrofotometria în infraroșu este practic același cu al primului „spectrometru” montat de Herschel în experiența sa din anul 1800 (fig. II.1): un corp solid incandescent, sursa 1, emite un spectru continuu de radiații infraroșii; acestea sînt dispersate într-un monocromator 3 al cărui element principal este o prismă sau o rețea de difracție. Proba de analizat 2 poate fi așezată înaintea fantei de intrare sau după fanta de ieșire a monocromatorului. Radiațiile sînt detectate cu ajutorul unui receptor termic 4. Curentul electric care se formează în receptor, proporțional cu intensitatea radiației detectate, servește după amplificare la înregistrarea, pe diferite căi, a raportului dintre *puterea radiantă* P a radiațiilor transmise (care au străbătut proba) și *puterea radiantă* P_0 a radiațiilor incidente¹. Acest raport constituie *transmisia* probei la lungimea de undă dată:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

Majoritatea aparatelor moderne înregistrează transmisia în procente:

$$\%T = 100 \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

în funcție de lungimea de undă sau de numărul de undă.

Absorbția radiațiilor, dată de relația:

$$Abs = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (\text{II.3})$$

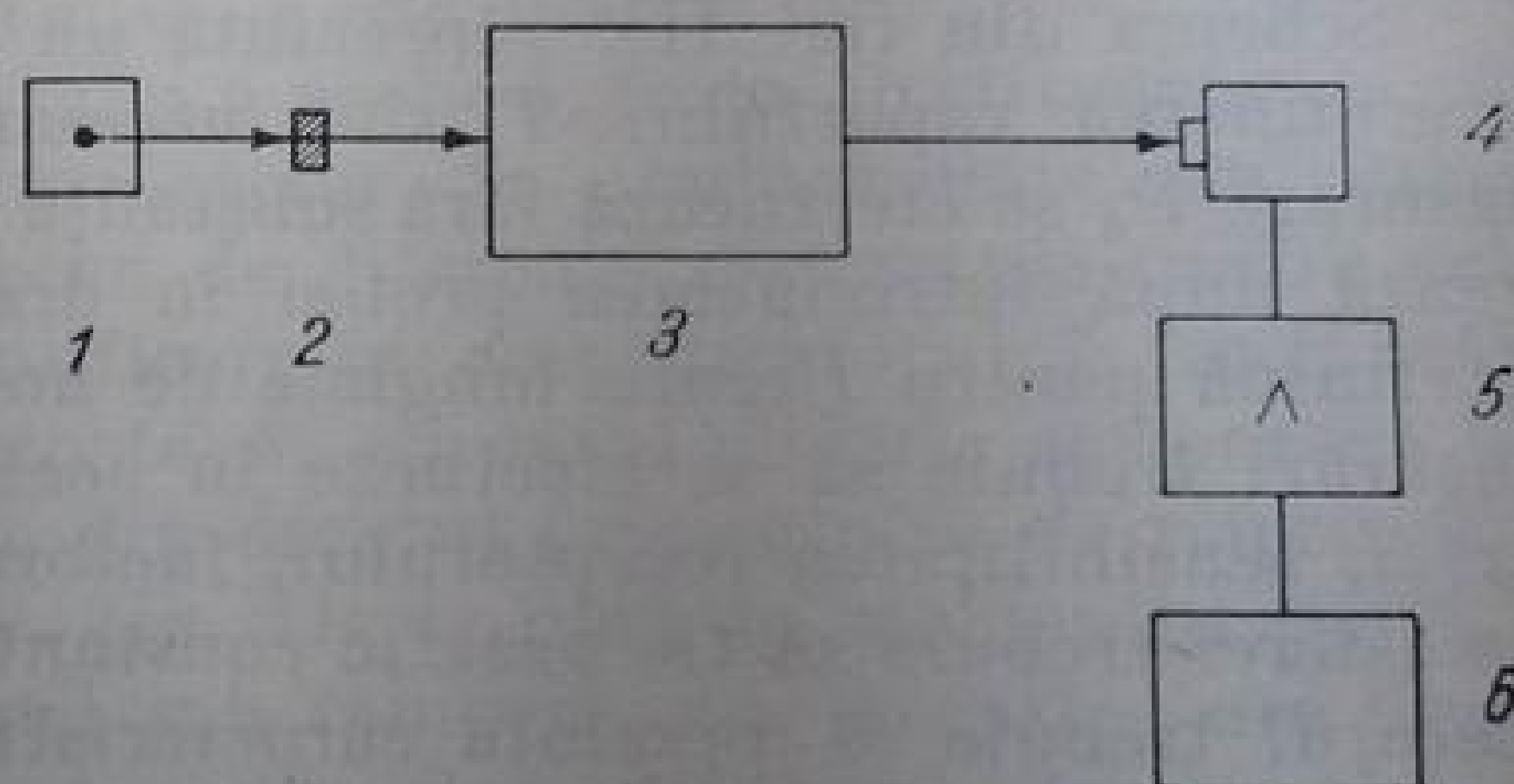


Fig. II. 1. Schema de principiu a unui spectrofotometru în infraroșu:

1 — sursa; 2 — proba; 3 — monocromator; 4 — receptor termic; 5 — amplificator; 6 — înregistrator.

¹ Puterea radiantă (denumită uneori *flux radiant*) este energia transportată de un fascicul de radiații în unitatea de timp. Puterea radiantă se exprimă în wați (joule pe secundă) sau ergi pe secundă. În definițiile fotometrice este mai corect să se utilizeze termenul *putere radiantă* decât *intensitate radiantă*. Aceasta din urmă este puterea radiantă emisă în unitatea de unghi solid, într-o direcție dată.

poate fi de asemenea exprimată în procente:

$$\%Abs = 100 \frac{P_0 - P}{P_0}. \quad (II.4)$$

Din relațiile (II.1) și (II.3) rezultă:

$$Abs + T = 1. \quad (II.5)$$

Unele aparate redau direct *absorbanta* în funcție de lungimea de undă sau de numărul de undă (v. definiții și măsuri fotometrice la p. 137). *Absorbanta* A denumită și *densitate optică* (D.O.) sau *extincție* (E) este logaritmul inversului transmisiei:

$$A = D.O. = E = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{P_0}{P}. \quad (II.6)$$

Reprezentarea grafică a transmisiei, absorbției sau absorbantei în funcție de lungime de undă, de număr de undă sau de frecvență se numește în mod curent *spectru infraroșu* al probei cercetate (v. reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii la p. 140).

În funcție de modul în care se măsoară raportul P/P_0 există două tipuri principale de spectrofotometre IR: aparate cu un singur fascicul și aparate cu două fascicule.

1. Aparat cu un singur fascicul

Schema din fig. II.1 reprezintă un aparat cu un singur fascicul. Pentru determinarea raportului T sînt necesare două măsurări consecutive: prima măsurare P_0 se efectuează fără substanța de analizat, iar cea de a doua se efectuează după introducerea probei în dreptul fasciculului. Raportul P/P_0 se determină pentru fiecare lungime de undă în parte. Este evident că ambele măsurări trebuie să se efectueze în aceleași condiții; cu alte cuvinte, emisia sursei, sensibilitatea receptorului, factorul de amplificare și chiar compoziția atmosferei trebuie să fie practic constante. De asemenea, receptorul și amplificatorul trebuie să prezinte caracteristici liniare de transformare. Datorită faptului că aceste condiții sînt greu de realizat și durata de obținere a unui spectru este relativ mare, aparatele cu un singur fascicul sînt din ce în ce mai puțin utilizate.

2. Aparat cu două fascicule

Mult mai practice sînt aparatele cu ajutorul cărora se pot măsura aproape concomitent puterile radiante transmise de probă și de referință (probă martor), obținîndu-se direct raportul P/P_0 . Într-un astfel de aparat, radiațiile emise de sursă sînt împărțite în două fascicule identice care traversează în același timp proba și referința; cu ajutorul unui dispozitiv de *modulație*, energiile celor două fascicule sînt măsurate alternativ, la intervale foarte scurte (de ordinul milisecundelor). După modul în care se obține raportul P/P_0 , se disting două tipuri de aparate cu două fascicule, descrise în continuare.

a. **Spectrofotometrul automat cu nul optic.** Pentru descrierea principii și modului de funcționare a unui astfel de aparat se va folosi schema spectrofotometrului UR 10 (Carl Zeiss Jena) reprezentat în fig. II.2.

Radiațiile emise de sursa 1 sînt împărțite printr-un sistem de oglinzi plane și concave (v. schema optică la p. 132) în două fascicule practic identice. Unul dintre acestea străbate proba de cercetat care se află în cuva 2, iar celălalt, cuva de referință 3. Fasciculele sînt reunite în planul unei oglinzi-sector 4 (vezi fig. II. 3) care se rotește cu o viteză de 5 rot/s. În funcție de poziția oglinzii sector 4, cele două fascicule ajung alternativ ¹ în monocromatorul 5 unde — prin intermediul unei prisme — sînt descompuse în radiațiile monocromatice (v. p. 126) care le alcătuiesc. Radiațiile monocromatice de o anumită lungime de undă, selectate prin fanta de ieșire, sînt recepționate de un termocuplu (termoelement) 6 în care se produce o forță electromotoare proporțională cu energia radiațiilor. Dacă această energie este diferită în cele două fascicule (datorită absorbției mai mari sau mai mici a probei), forța electromotoare variază ritmic în raport cu poziția oglinzii-sector. Se produce astfel un curent alternativ a cărui mărime și fază depind de diferența de energie dintre cele două fascicule. După o prealabilă amplificare în amplificatorul 7, în funcție de faza detectată prin sistemul de contacte 8, curentul electric acționează un servomotor 9 care împinge sau retrage din dreptul fasciculului de referință o diafragmă 10 în formă de pieptene (v. fig. II. 4) pînă în momentul egalării energiilor celor două fascicule (nul optic sau compensare). Aceasta are drept consecință anularea curentului alternativ din circuitul termoelementului și oprirea motorului. Poziția diafragmei 10 corespunde în acest caz transmisiei T a substanței cercetate la radiația cu frecvență selecționată în monocromator. Cuplată mecanic cu diafragma 10, penița 11 înregistrează grafic, în procente, transmisia probei. O oglindă plană mobilă, așezată în spatele prisme (v. oglinda Littrow la p. 126) deplasează automat spectrul astfel încît prin fanta de ieșire a monocromatorului sînt selecționate succesiv radiații monocromatice în ordinea crescîndă a numerelor de undă. Înregistratorul 12 înscrie

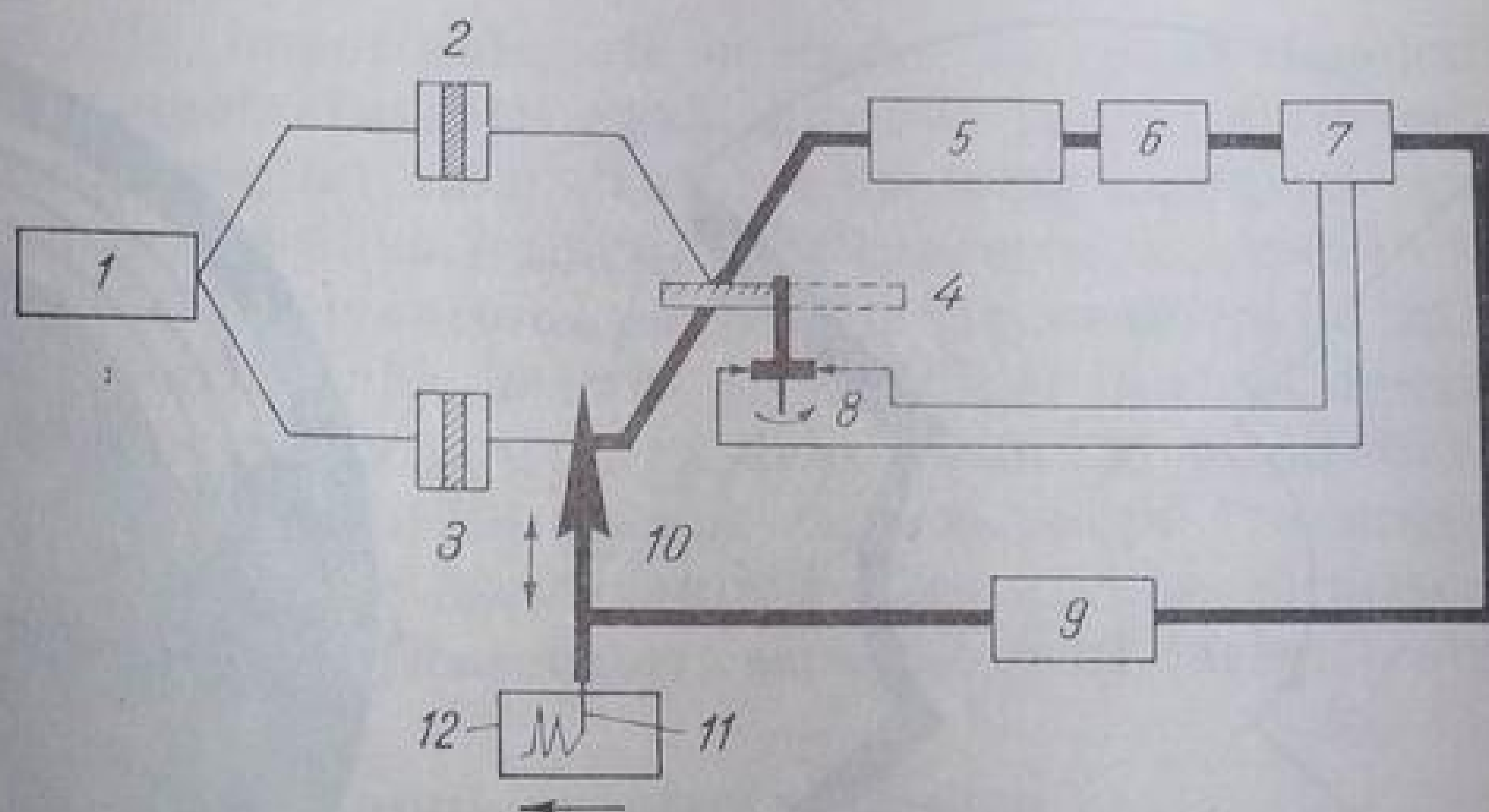


Fig. II. 2. Schema de principiu a unui spectrofotometru automat cu nul optic (UR 10, Carl Zeiss Jena).

¹ Cu o frecvență de 10 Hz, deoarece oglinda-sector are două sectoare „pline“, reflectante, și două sectoare „goale“. Sectoarele pline reflectă de 10 ori pe secundă fasciculul probei spre monocromator, blocînd în același timp drumul fasciculului de referință. La rîndul lor, sectoarele goale lasă fasciculul de referință să treacă spre monocromator (tot de 10 ori pe secundă) în timp ce fasciculul probei iese din sistemul optic prin aceste sectoare.

curba transmisiei substanței în funcție de frecvență (deplasarea hîrtiei este cuplată cu mișcarea oglinzii Littrow).

În dispozitivul cu nul optic nu este necesară o emisie constantă a sursei și nici o amplificarea liniară. Calitatea înregistrării fotometrice depinde în cea mai mare

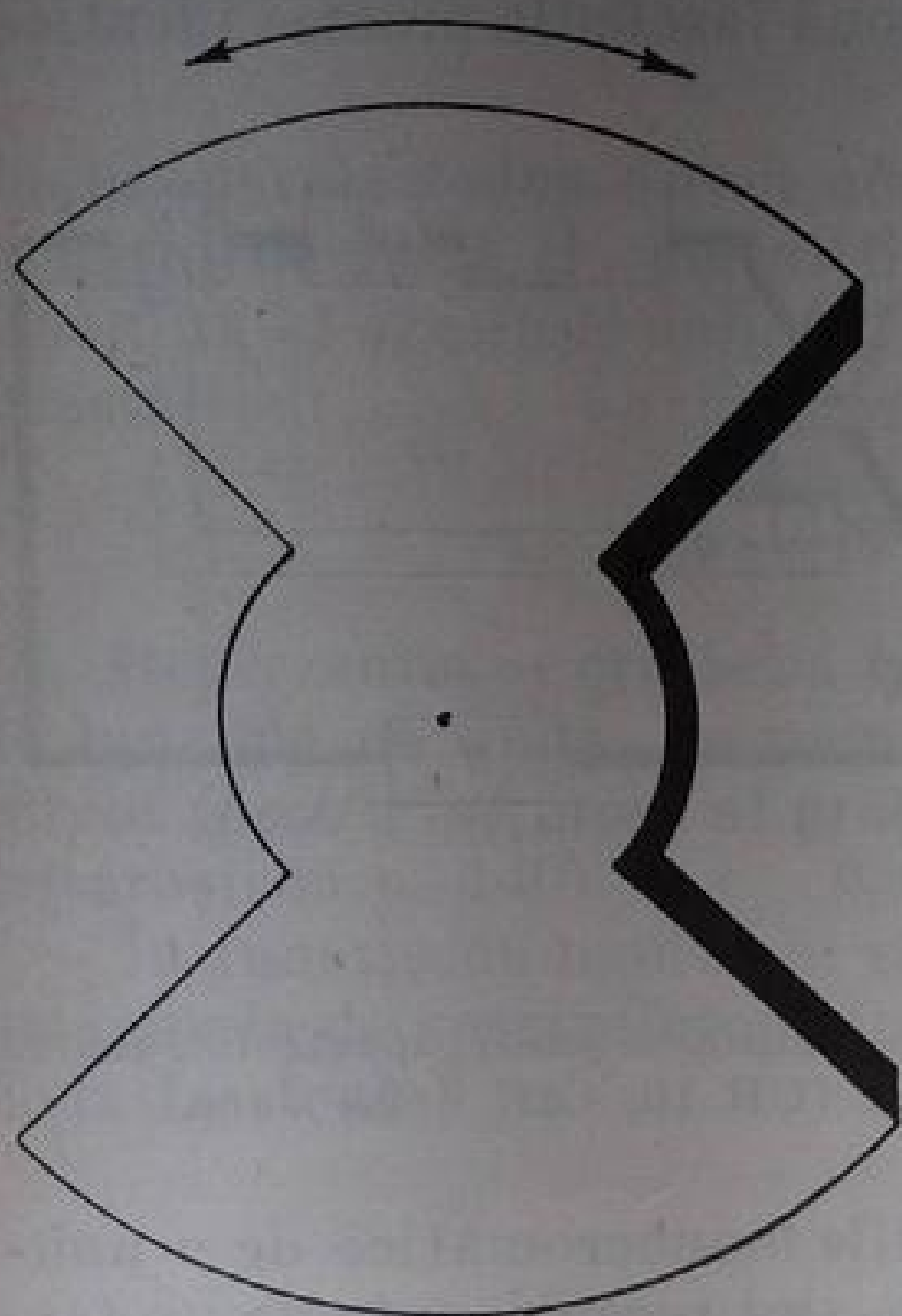


Fig. II. 3. Oglindă-sector.



Fig. II. 4. Diafragmă de măsură.

măsură de abaterile de la liniaritate ale transmisiei diafragmei de compensație.

b. **Spectrofotometrul automat cu nul electronic.** Acest aparat este astfel construit încît semnalele produse de cele două fascicule sînt comparate elec-

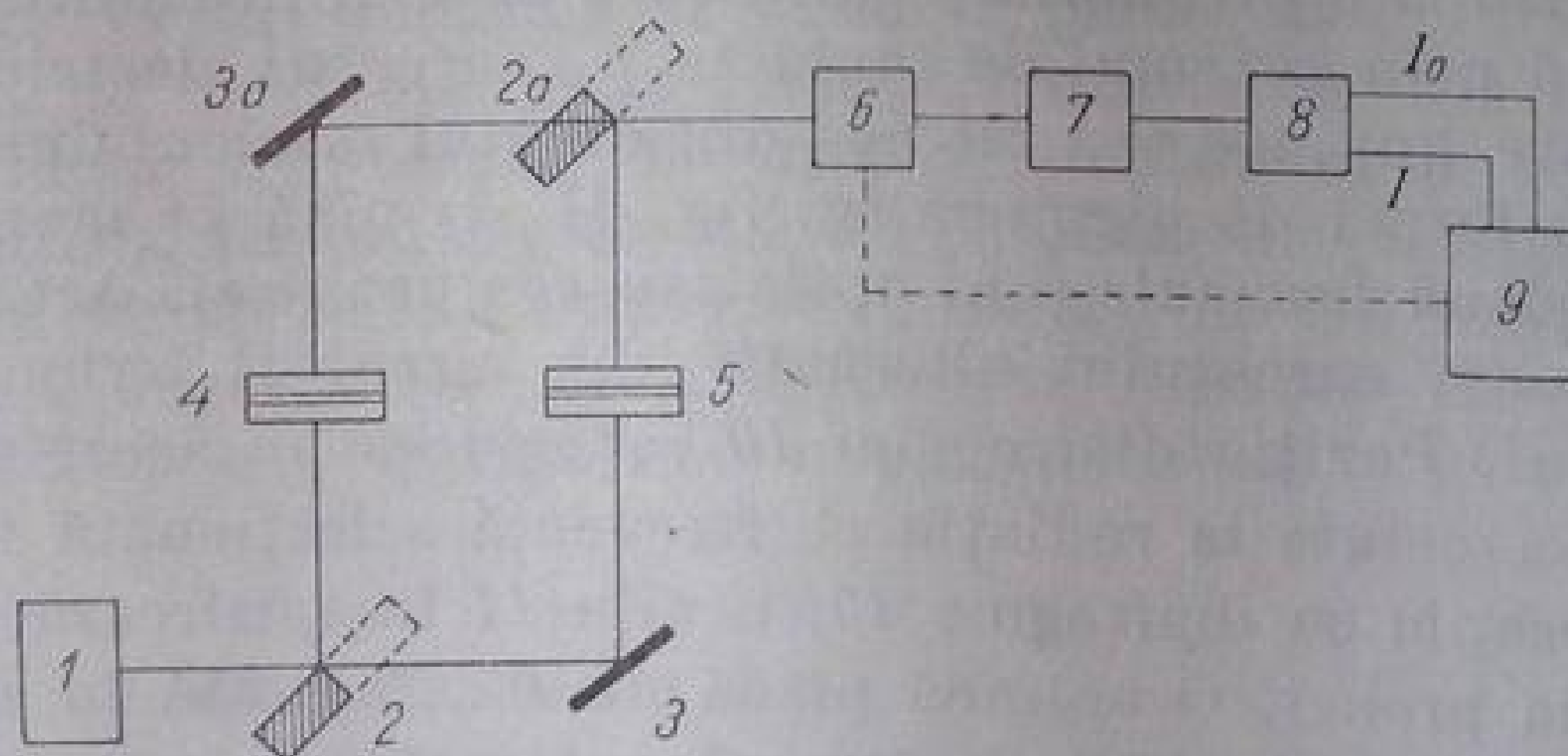


Fig. II. 5. Schema de principiu a unui spectrofotometru care înregistrează electronic raportul P/P_0 .

1 — sursa; 2, 2a — oglinzi-sector; 3, 3a — oglinzi plane;
4 — probă; 5 — referință; 6 — monocromator; 7 — detector;
8 — amplificator; 9 — înregistrator.

tronic. Semnalul de referință (P_0) poate fi menținut la o valoare constantă cu ajutorul unui sistem fotoelectric care, prin intermediul unui servomotor, determină deschiderea corespunzătoare a fantelor. În acest caz, P este propor-

țional cu T și poate fi înregistrat direct. Semnalele P și P_0 pot fi de asemenea amplificate separat și introduse într-un înregistrator al cărui dispozitiv electronic redă direct raportul P/P_0 (*ratio-recording spectrometer*, fig. 11.5). Într-un spectrofotometru cu nul electronic este necesar ca receptorul și amplificatorul să lucreze liniar; ca și în cazul aparatelor cu nul optic, nu este necesară o emisie constantă a sursei.

Una dintre caracteristicile importante ale metodei cu două fascicule constă în faptul că existența unor absorbții egale în cuva probei și în cuva de referință nu modifică poziția peniței înregistratoare deoarece nu există practic o diferență de energie între cele două fascicule. În consecință, atunci când se lucrează cu soluții, absorbția dizolvantului poate fi compensată prin introducerea acestuia, în straturi identice, atât în cuva probei cât și în cuva de referință. Bineînțeles, trebuie îndeplinită condiția ca dizolvantul să nu absoarbă prea intens în regiunea respectivă deoarece, în caz contrar, după traversarea celor două cuve, energia radiațiilor este insuficientă pentru a pune în mișcare prin intermediul detectorului și amplificatorului, servomotorul înregistrator.

3. Elementele componente ale unui spectrofotometru în infraroșu

Aparatele moderne de spectroscopie în infraroșu se caracterizează printr-o mare *precizie*, *sensibilitate* și *reproductibilitate*. Atingerea unui asemenea grad de perfecțiune a fost posibilă numai datorită utilizării complexe a celor mai recente realizări în domeniul opticii, electronicii și automatizării. Prevăzute cu instalații proprii de climatizare, cu sisteme de acționare și protecție automată aceste aparate fac ca obținerea unui spectru să fie accesibilă unei categorii largi de cercetători. Pentru alegerea și folosirea unui spectrofotometru este necesară cunoașterea principalelor caracteristici ale aparatului. Acestea vor fi redată pe scurt în cele ce urmează, o dată cu descrierea principalelor părți componente.

a. **Surse de radiații.** Este evident că pentru determinarea prin absorbție a frecvențelor de vibrație și de rotație moleculară este necesară iradierea substanței respective cu radiații avînd toate frecvențele posibile în domeniul infraroșu. Cu alte cuvinte, sursa de radiații trebuie să emită un spectru continuu și de intensitate suficientă în tot domeniul de frecvențe corespunzătoare vibrațiilor și rotațiilor moleculare. Sursa ideală în acest sens ar fi *corpul negru*, a cărui putere de emisie e_n este, comparativ cu orice altă sursă la aceeași temperatură, maximă, la orice lungime de undă¹. În natură nu există un corp capabil să egaleze proprietățile corpului negru. Pentru măsurări de mare precizie (mai ales pentru etalonări) se folosește radiația termică a unor corpuri a căror natură și construcție le apropie de corpul negru. Materialele cele mai potrivite pentru acest scop sînt metalele bune conducătoare de căldură, carbunele și unele materiale ceramice. Corpurile respective se prezintă sub forma

¹ Se definește aici ca putere de emisie a unei surse de radiații pentru o lungime de undă și o temperatură dată, energia emisă într-o secundă de unitatea de suprafață radiantă (1 cm^2) într-un unghi solid π .

Puterea totală de emisie E a sursei este energia emisă la toate lungimile de undă și raportată de asemenea la unitatea de timp și de suprafață radiantă.

unor cavități sferice sau cilindrice incluse în blocuri care asigură menținerea unei temperaturi constante. Pereții acestor cavități sînt înnegriți cu oxizi sau amestecuri de oxizi de metale (Cu, Cr, Ni, Co). Cavitățile comunică cu exteriorul prin deschideri mici, cu secțiune circulară, prin care trece radiația respectivă. Puterea de emisie e a unor astfel de corpuri la diferite temperaturi se apropie de puterea de emisie e_n a corpului negru la aceleași temperaturi ($e < e_n$).

Corpurile negre artificiale nu pot servi ca surse de radiații în spectroscopie, deoarece ele nu pot fi folosite la măsurări de lungă durată. În practică se folosesc corpuri solide încălzite la incandescență cu ajutorul curentului electric¹. Deoarece puterea totală de emisie a acestora este cu atît mai mare cu cît temperatura lor este mai mare, se efectuează o încălzire la o temperatură cît mai înaintată. Pe de altă parte, durata de funcționare a sursei scade pe măsură ce temperatura crește; în practică se efectuează încălziri relativ intense atît pentru a se evita uzura sursei cît și pentru a micșora posibilitatea formării *radiațiilor parazite* (v. mai departe). Un rol important în procesul de radiație al solidelor incandescente îl are de asemenea compoziția lor chimică și starea suprafeței radiante.

În general, pe măsură ce temperatura sursei crește, maximul de emisie se deplasează spre lungimi de undă mici (de la roșu închis, la temperaturi mai joase, culoarea sursei tinde către alb, la temperaturi înalte)². Emisia puternică a sursei în domeniul lungimilor de undă mici stînjenește măsurările în domeniile lungimilor de undă mai mari din cauza radiațiilor parazite (de lungimi de undă mici) care ajung, prin difuziune în monocromator, la fanta de ieșire, o dată cu radiațiile selectate prin dispersie. Cauza principală a difuziunii luminii o constituie imperfecțiunile suprafețelor reflectante, neomogenitatea prisme și, mai ales, existența inevitabilă a particulelor de praf în monocromator.

Toate sursele de infraroșu emit radiații parțial polarizate; gradul de polarizare crește pe măsură ce unghiul de emisie față de normala la suprafața emisivă tinde către 90°.

În cele ce urmează se face o scurtă descriere a principalelor surse folosite în practica actuală a spectrofotometriei în infraroșu.

1. *Lampa Nernst*. Una dintre sursele de radiații cel mai des folosite în spectrofotometria în infraroșul apropiat și mijlociu este *lampa Nernst*. Ea este formată dintr-o mică vergea cu lungimea de aproximativ 3 cm și diametrul de 3 mm. În compoziția ei intră oxidul de zirconiu (85-90 %) cu adaosuri de oxizi de pămînturi rare, mai ales ytriu și erbiu. La rece, această vergea are o rezistență electrică foarte mare; ea devine suficient de bună conducătoare de electricitate la circa 800°C și poate fi încălzită mai departe cu ajutorul curentului electric, aplicat la capete cu ajutorul unor fire de platină. Lampa Nernst se preîncălzește cu ajutorul unor rezistențe de platină înfășurate pe

¹ Lichidele încălzite în aceleași condiții emit de asemenea un spectru continuu, dar dificultatea manipulării exclude utilizarea lor ca surse. În ceea ce privește gazele, se știe că acestea emit spectre discontinue.

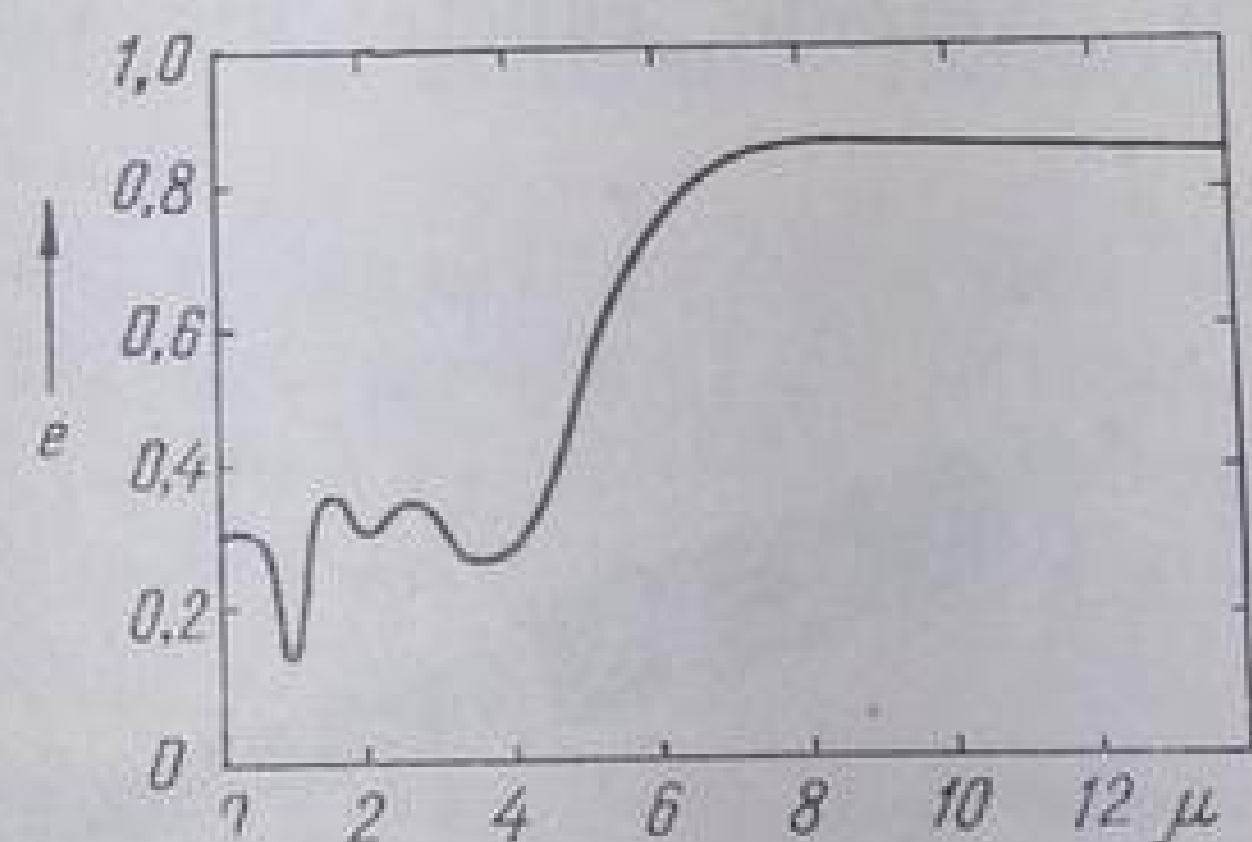
² Maximul se deplasează aproximativ după legea lui Wien, care se aplică în cazul corpului negru: $\lambda_{max} T = \text{const.}$

două suporturi de material ceramic, așezate de o parte și de alta în apropierea sursei. Mai rar utilizată este preîncălzirea cu o mică flacără de gaz.

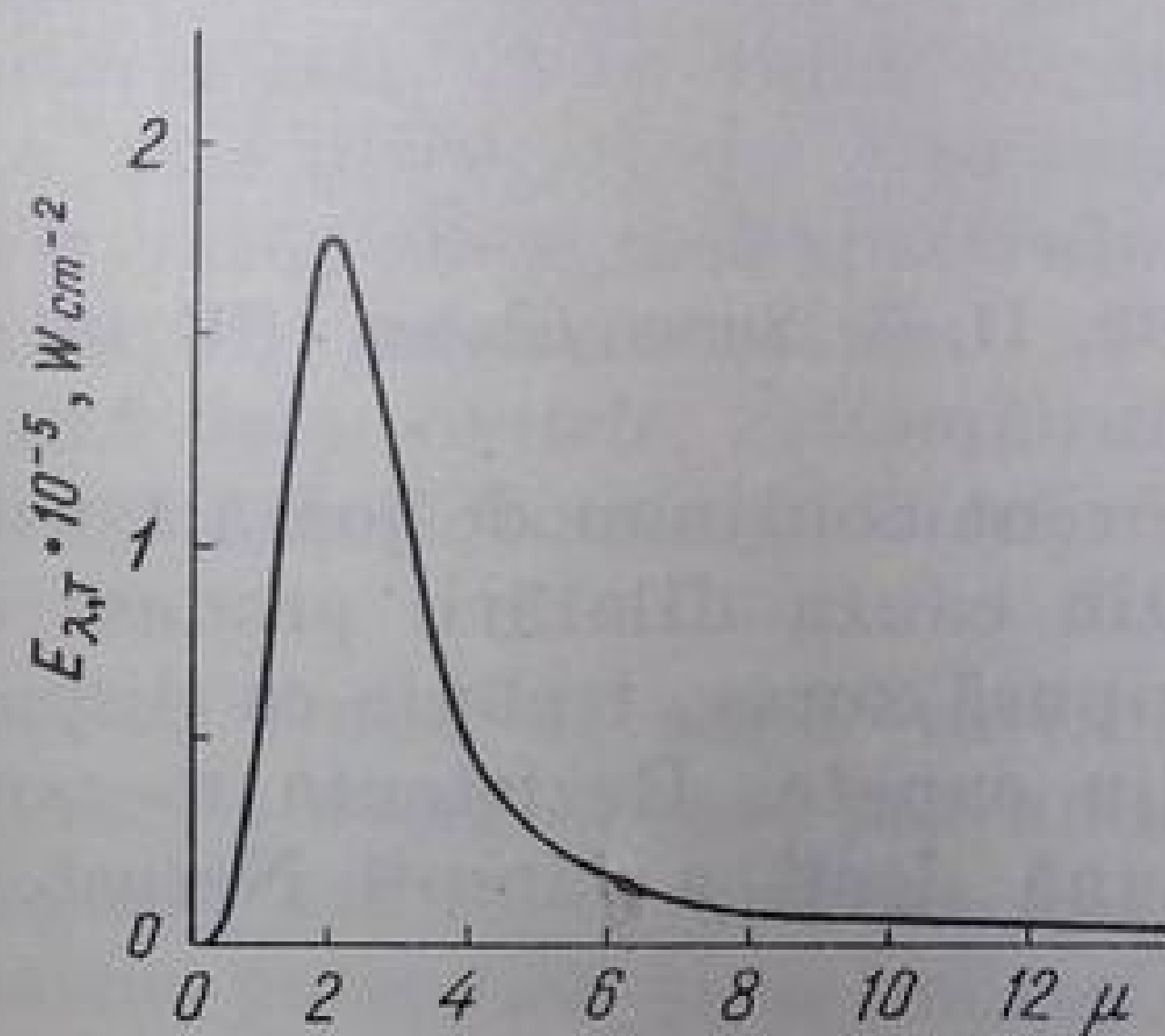
Pentru încălzire se folosește un curent alternativ sau continuu de 100 V și intensitatea de 0,3—1 A. Emisia lămpii Nernst ajunge la valori de 50—60% din emisia corpului negru încălzit la aceeași temperatură. La variații de tensiune și la schimbări ale temperaturii mediului au loc variații mari ale energiei emise. Din această cauză, sursa trebuie alimentată prin intermediul unui stabilizator de tensiune și trebuie așezată într-o carcasă de protecție. În domeniul 1-6 μ , lampa Nernst emite selectiv; ea se comportă ca un corp cenușiu¹ abia dincolo de 7 μ . Selectivitatea emisie în domeniul undelor scurte depinde considerabil de compoziția și de forma sursei, cum și de temperatura acesteia. În fig. II.6,a se reprezintă puterea de emisie a unei lămpii Nernst la 1700°K la diferite lungimi de undă, iar în fig. II.6,c se ilustrează variația puterii totale de emisie a sursei în funcție de temperatură.

Temperatura normală de lucru este 1700°K; ea poate fi ridicată în scopul îmbunătățirii emisie la frecvențe mari; însă, în acest caz, durata de funcționare se micșorează.

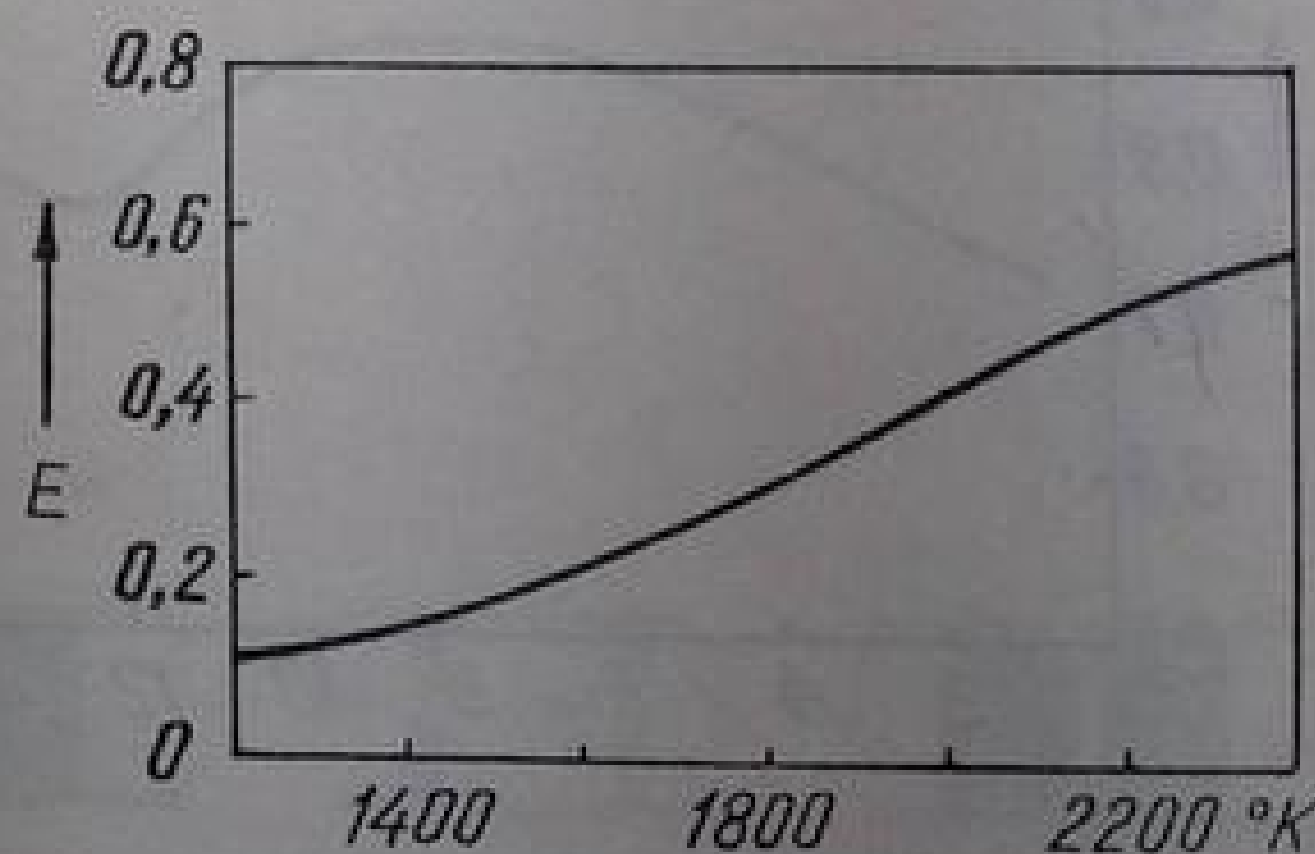
Din cele arătate rezultă unele dezavantaje pe care le prezintă lampa Nernst. La acestea se adaugă fragilitatea materialului care se sparge ușor, mai ales la aplicarea unor forțe de forfecare, ceea ce provoacă dificultăți la obținerea unei poziții stabile în sistemul optic al aparatului; chiar dacă vergeaua nu se sparge, ea se îndoaie la încălzire făcând dificil reglajul optic, în special la spectrofotometrele cu două fascicule unde este necesar să se folosească, pe cât posibil, pentru obținerea ambelor fascicule, aceeași suprafață a sursei. În sfârșit, faptul că temperatura vergelei nu poate fi mai înaltă decât 2000°K și durata de funcționare este relativ mică, chiar la temperaturi mai joase, constituie alte dezavantaje care justifică încercările de înlocuire a acestui tip de sursă.



a



b



c

Fig. II. 6. Puterea de emisie a unei lămpii Nernst, raportată la emisia corpului negru:

a — puterea de emisie a lămpii la 1700°K;
b — distribuția spectrală a intensității radiațiilor emise de corpul negru la aceeași temperatură;
c — puterea de emisie totală a lămpii Nernst, în funcție de temperatură.

¹ Se numește corp cenușiu, sursa a cărei emisie radiantă este proporțională, pentru orice radiație monocromatică, cu emisia corpului negru care are aceeași temperatură.

2. *Sursa Globalar*. Vergeaua de carbură de siliciu, cunoscută sub denumirea americană *Globalar* și sub denumirea germană *Silit*, are aspectul redat în fig. II.7. Partea centrală, avînd o lungime de cîțiva centimetri și un diametru de 6-8 mm, constituie zona incandescentă propriu-zisă, emițătoare de radiații. Ambele capete ale vergelei sînt îngroșate și metalizate în scopul

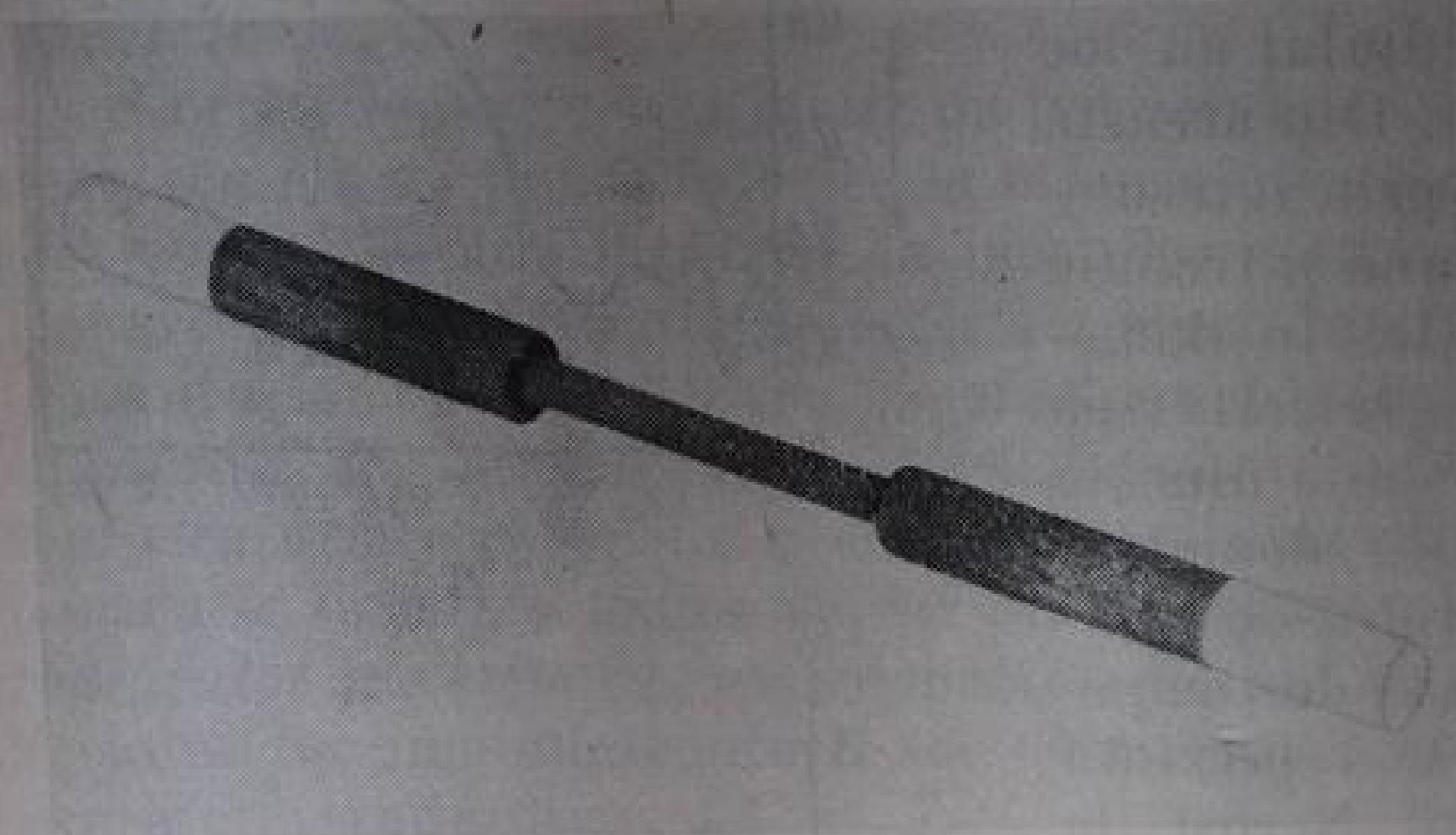


Fig. II. 7. Sursa Globalar (UR 10, Carl Zeiss — Jena).

măririi conductibilității electrice. În acest fel este asigurat atît un contact electric satisfăcător al capetelor cu sursa de alimentare cît și menținerea lor la o temperatură relativ scăzută ($200-300^{\circ}\text{C}$). Vergeaua de silită avînd și la rece o conductibilitate electrică satisfăcătoare, preîncălzirea nu mai este necesară; temperaturile de funcționare, cuprinse între 1500 și 1700°K , se obțin cu ajutorul unui

curent continuu de joasă tensiune (circa 40 V) la un amperaj mare ($12-14\text{ A}$). Din cauza dilatării produse de variațiile mari de temperatură la care este supusă sursa, trebuie ca dispozitivul de fixare să fie elastic cel puțin la unul din capete. Rezistența mecanică a materialului este relativ mică, dar mai bună decît a lămpii Nernst. Sursa este sensibilă față de hidrogen, oxigen

și vapori de apă. Emisia sa este însă mult mai stabilă decît a lămpii Nernst. Încălzirea puternică impune răcirea corespunzătoare într-o manta de apă cu un debit de $1-2\text{ l/min}$. Materialul este foarte sensibil la supraîncălzire; zonele suprasolicitate luminează cu mai multă strălucire datorită măririi rezistenței prin descompunerea carburii de siliciu. La nivelul acestor zone fragilitatea vergelei crește mult.

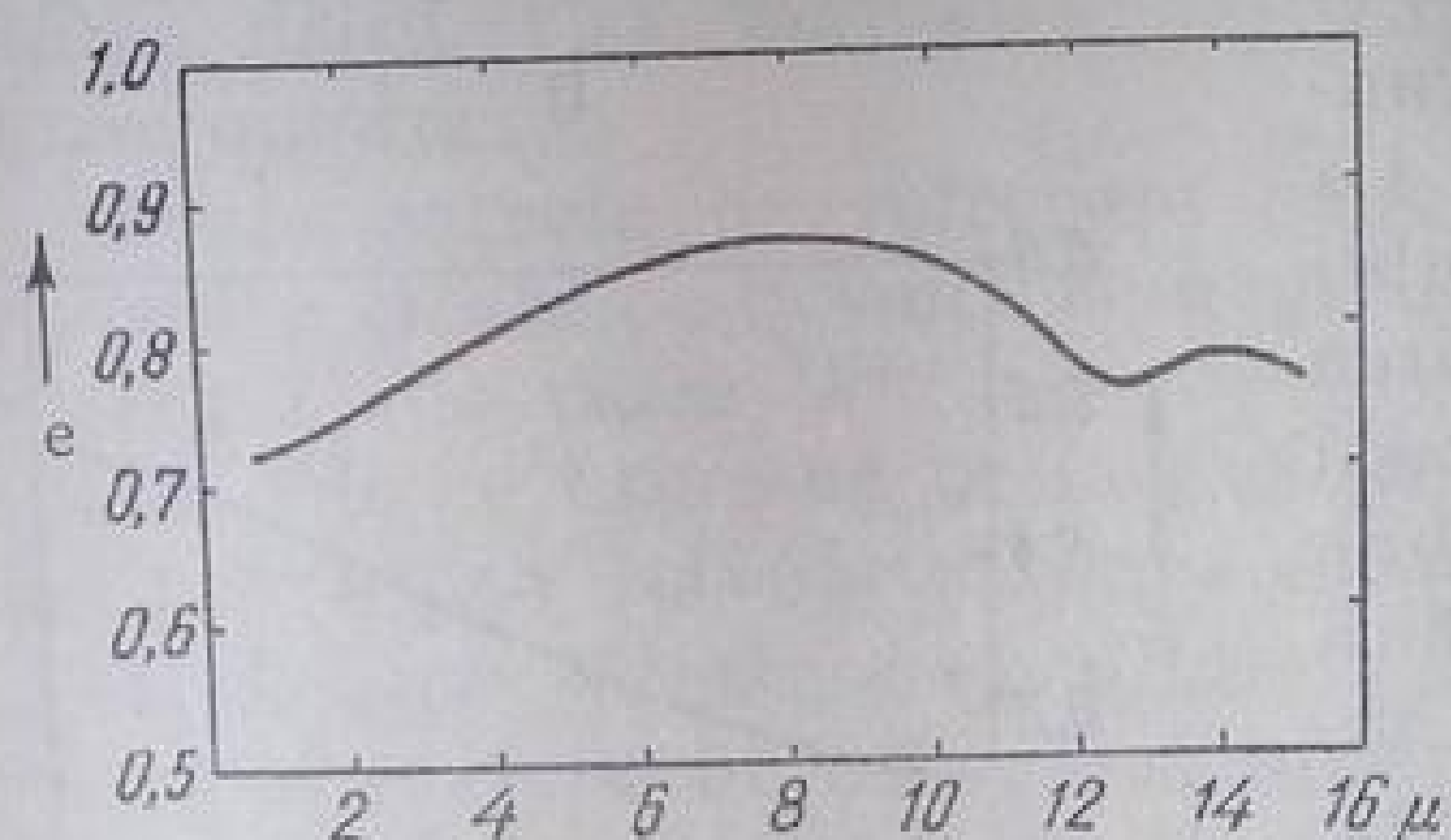


Fig. II. 8. Puterea de emisie a carburii de siliciu la 1250°K , raportată la emisia corpului negru la aceeași temperatură.

fig. II.8 este redată puterea de emisie a carburii de siliciu la 1250°K , raportată la emisia corpului negru la aceeași temperatură.

3. *Materiale ceramice*. În ultimul timp s-a acordat o atenție deosebită materialelor ceramice folosite ca material pentru surse de infraroșu, deoarece acestea au o putere de emisie mare și pot fi încălzite la temperaturi înalte. Rezistențele electrice de încălzire pot fi incluse chiar în materialul ceramic. Recent se livrează în comerț o sursă de acest tip, formată dintr-un material de oxid de aluminiu.

4. *Alte surse de infraroșu.* Pentru determinări în infraroșul îndepărtat, dincolo de 50μ , se utilizează *sita Auer*, confecționată din oxid de toriu, încălzită cu gaz la 1800°K . Această sursă are o putere de emisie mică, sub 10μ , în timp ce la lungimi de undă mai mari se comportă foarte asemănător cu un corp negru. În infraroșul foarte îndepărtat ($200-1000\mu$) se utilizează radiațiile filtrate ale *lămpii de cuarț* cu vapori de mercur.

Lămpile cu filament de wolfram (asemănătoare becurilor puternice de automobil) sînt surse foarte adecvate pentru infraroșul apropiat. În determinările microspectroscopice se folosesc radiațiile emise de arcul de cărbune.

b. **Monocromatorul.** După ce traversează substanța de cercetat, fasciculul de radiații emis de sursă trebuie analizat calitativ și cantitativ.

Analiza calitativă este asigurată de monocromator prin dispersie (descompunerea spectrală a radiațiilor bazată fie pe variația indicelui de refracție cu lungimea de undă, fie pe fenomenul de difracție). Fasciculul divergent, care intră în monocromator prin fanta de intrare, este transformat de un colimator într-un fascicul de raze paralele, apoi este dispersat de o prismă sau o rețea de difracție. Un obiectiv de focalizare formează imaginea spectrului în planul fantei de ieșire care selecționează radiațiile monocromatice.

Elementele de bază ale monocromatorului sînt deci: *fantele*, *colimatorul*, *elementul de dispersie* care poate fi o *prismă* sau o *rețea de difracție* și *obiectivul de focalizare*¹.

1. *Fantele.* S-a arătat că intensitatea radiațiilor emise de sursă variază cu lungimea de undă. Menținerea la un nivel constant a energiei care pătrunde în monocromator este asigurată de variația lărgimii fantei de intrare care se micșorează corespunzător în domeniile de emisie puternică și se mărește în domeniile de emisie slabă. Deschiderea fantei este determinată nu numai de curba de emisie a sursei, ci și de curba de dispersie a prismei utilizate. Fantele monocromatorului sînt *optic conjugate*, cu alte cuvinte fanta de ieșire este, în sensul opticii geometrice, imaginea în oglindă a fantei de intrare. Ele sînt de asemenea direct cuplate mecanic pentru menținerea egalității deschiderii lor. Deschiderea și închiderea fantelor se face simetric; ambele lame se deplasează concomitent în sensuri opuse; linia de mijloc a deschiderii este fixă și coincide cu linia de unire a lamelor în momentul închiderii totale a fantei (fig. II.9, a). Lamele sînt șlefuite oblic pe una din părți formînd muchii ascuțiți. Pentru evitarea unor fenomene de reflexie nedorite, radiațiile cad

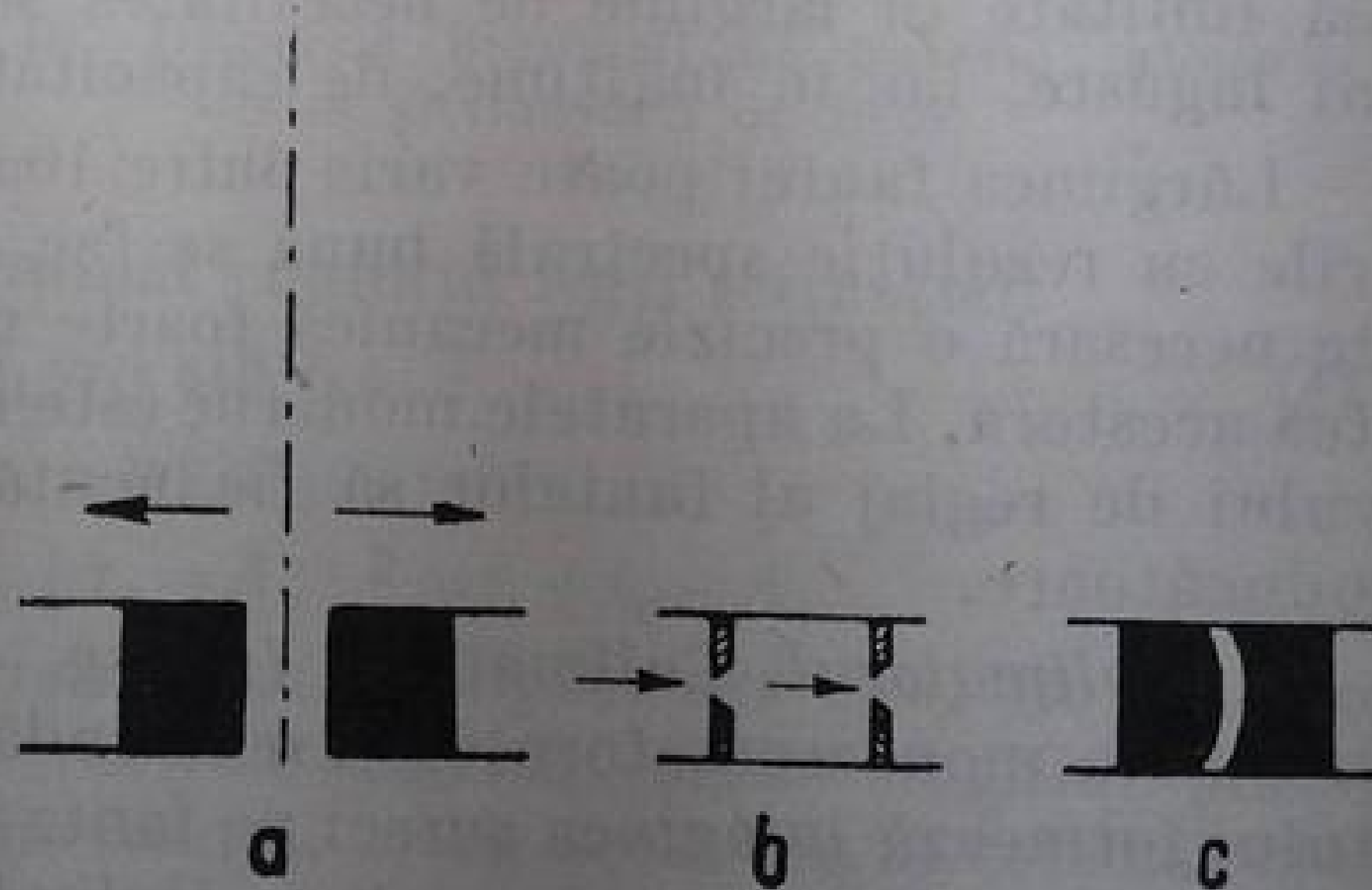


Fig. II. 9. Fantele monocromatorului:
a — deplasarea bilateral-simetrică a lamelor; b — șlefuirea lamelor și incidența radiațiilor în monocromator; c — curbura fantei.

¹ La spectroscop, obiectivul lunetei; la spectrograf, obiectivul camerei.

pe fețele neșlefuite atât la intrarea cât și la ieșirea din monocromator (fig. II.9, b).

Aberațiile inerente opticii sferice și dispersiei prin prismă fac ca imaginea fantei de intrare să fie deformată și să nu se mai suprapună cu fanta de ieșire. Din cauza înălțimii relativ mari a fantei, radiațiile care trec prin extremități nu pot fi perfect focalizate de oglinda-colimator. Mai departe, aceleași radiații, străbătând prisma pe o direcție mai mult sau mai puțin diferită de orizontală, sînt mai mult abătute. În felul acesta, curbura imaginii este orientată către zona de frecvențe mai mari, avînd convexitatea către muchia prisme. Raza de curbură R este dată de relația:

$$R = \frac{n}{n^2 - 1} \cdot \frac{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2(A/2)}}{\sin(A/2)} \cdot \frac{f}{2}, \quad (\text{II.7})$$

în care A este *unghiul de refringență* al prisme; n — indicele de refracție al prisme și f — distanța focală a sistemului optic. Această abatere se corectează fie curbînd în sens invers fanta de intrare, fie adaptînd fanta de ieșire la imaginea deformată (fig. II.9, c).

Deoarece raza de curbură este dependentă de lungimea de undă din cauza variației lui n în ecuația (II.7), corecția se face la o lungime de undă medie sau, mai bine, la punctul critic (de deformare maximă). La aparatele comerciale, curbura unei fante avînd înălțimea de 10 mm are o săgeată de circa 0,2 mm.

Suprafața fantei determină cantitatea de energie care ajunge la detector; energia putînd fi măsurată cu atât mai ușor și mai precis cu cât este mai mare, ar trebui să se lucreze cu deschideri de fantă mari. Dimensiunile fantei sînt însă limitate în lărgime de necesitatea selecționării unei benzi spectrale cât mai înguste, iar în înălțime, de capacitatea de focalizare a sistemului optic.

Lărgimea fantei poate varia între 10 μ și cîțiva milimetri. Deoarece măsurările cu rezoluție spectrală bună se fac cu deschideri foarte mici de fantă, este necesară o precizie mecanică foarte mare care să asigure reproductibilitatea acestora. La aparatele moderne este recomandabil ca întreținerea dispozitivului de reglaj al fantelor să fie făcută în întregime de specialiștii firmei producătoare.

2. *Colimatorul*. Colimatorul (v. fig. II.18, a) este constituit de fanta de intrare 1 a monocromatorului și o oglindă-colimator 2. Sistemul optic al aparatului formează imaginea sursei pe fanta de intrare; aceasta constituie o sursă secundară pentru monocromator. Oglinda concavă 2 transformă fasciculul divergent care vine de la fanta de intrare, într-un fascicul pe cît posibil paralel, orientat perpendicular pe muchia prisme. Oglinda-colimator este de obicei sferică. Pentru atenuarea aberațiilor se pot utiliza suprafețe nesferice, de exemplu paraboloidale, elipsoidale sau toroidale.

3. *Prisma*. Cel mai răspîndit mijloc de descompunere spectrală a luminii este *prisma*. În optică se numește *prismă* un mediu transparent limitat de două fețe plane, neparalele: intersecția acestor fețe se numește *muchie*, iar unghiul diedru format se numește *unghi de refringență* al prisme sau, simplu, *unghiul prisme*. Cea de-a treia față, numită *baza prisme*, este paralelă cu muchia și

perpendiculară pe planul bisector al unghiului prisme. Orice secțiune a prisme printr-un plan perpendicular pe muchie se numește *secțiune principală*.

Prisma este caracterizată prin materialul din care este confecționată, prin unghiul de refringentă și prin dimensiunile sale. Fenomenul folosit în analiza luminii cu ajutorul prismelor este *dispersia*. Se știe că indicele de refracție al unui material, pentru o radiație dată, depinde de lungimea de undă a radiației. Dacă se notează cu n_1 și n_2 indicii de refracție ai materialului pentru lungimile de undă λ_1 și λ_2 , raportul:

$$D = \frac{n_2 - n_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{dn}{d\lambda}, \quad (\text{II.8})$$

se numește *dispersia* materialului dat; în fig. II.10 este redată dispersia unor materiale frecvent folosite în spectroscopie.

Dacă se consideră o rază de lumină care cade pe una din fețele șlefuite ale prisme, într-un plan principal (fig. II.11, a) sub un unghi de incidență i_1 ,

unghiul de refracție r poate fi determinat conform legii refracției:

$$\sin i_1 = n \sin r_1. \quad (\text{II.9})$$

În fig. II.11, a se aplică de asemenea relațiile:

$$\sin i_2 = n \sin r_2; \quad r_1 + r_2 = A; \quad \delta = i_1 + i_2 - A. \quad (\text{II.10})$$

Unghiul δ se numește *unghi de deviație* sau, simplu, *deviație*. Deviația este dependentă de indicele de refracție al materialului și de unghiul prisme. Ea variază în raport cu unghiul de incidență. Dacă acest unghi este astfel ales încât raza refractată să urmeze, în prismă, o direcție perpendiculară pe bisectoarea unghiului prisme (fig. II.11, b), unghiul δ atinge o valoare minimă. În acest caz prisma este în poziția de deviație minimă. În această poziție:

$$i_1 = i_2 = \frac{\delta + A}{2}; \quad r_1 = r_2 = \frac{A}{2}; \quad \delta_{\min} = 2i_1 - A. \quad (\text{II.11})$$

În cazul minimului de deviație, formulele prisme se simplifică mult. Astfel relația dintre n , A și δ_{\min} este dată de ecuația:

$$\sin \frac{\delta_{\min} + A}{2} = n \sin \frac{A}{2}. \quad (\text{II.12})$$

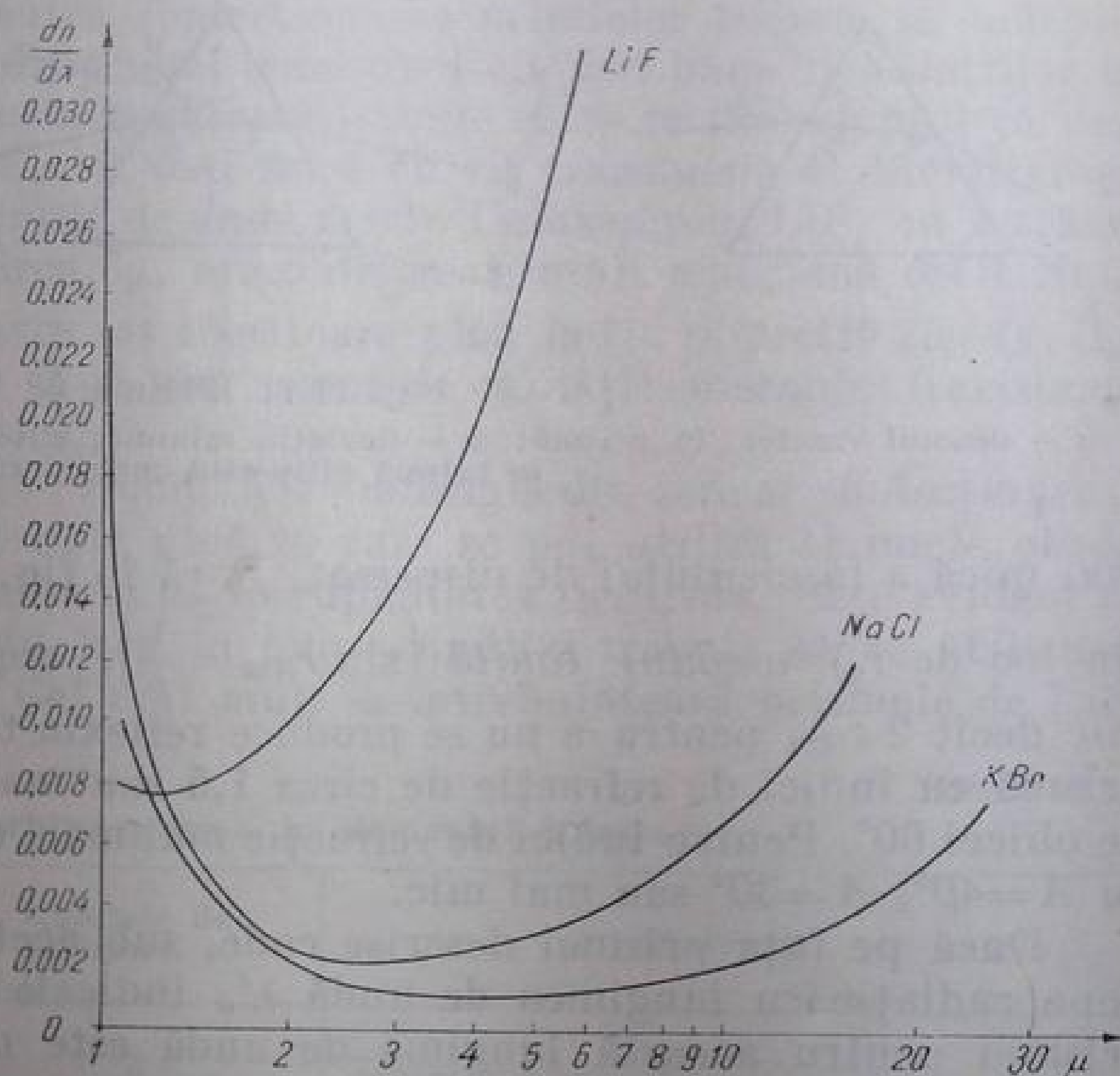


Fig. II. 10. Dispersia bromurii de potasiu, clorurii de sodiu și fluorurii de litiu.

Pentru un anumit indice de refracție, unghiul prisme nu poate depăși o anumită valoare peste care, în locul refracției, se obține reflexia totală. Deoarece indicele de refracție scade pe măsură ce lungimea de undă a radiației crește, valoarea maximă a lui A este determinată de lungimea de undă cea

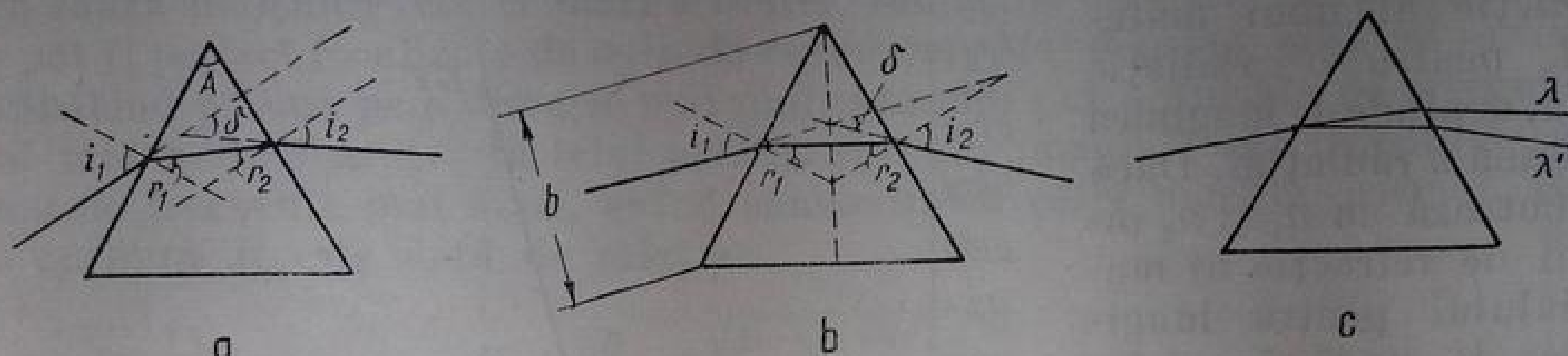


Fig. II.11. Prisma:

a — drumul razelor în prismă; b — deviația minimă; c — separarea undelor monocromatice în prismă (dispersia unghiulară).

mai mică a fasciculusului de dispersat. Dacă în fig. II.11, b se notează cu r_{lim} (în loc de r_2) unghiul limită ($\sin r_{lim} = \frac{1}{n}$), unghiul A trebuie să fie mai mic decât $2 r_{lim}$ pentru a nu se produce reflexia totală. Pentru materialele de prismă cu indici de refracție de circa 1,5 sau mai mici, unghiul prisme este de obicei 60° . Pentru indici de refracție mai mari decât 1,5 se utilizează prisme cu $A=40^\circ$, $A=30^\circ$ sau mai mic.

Dacă pe fața prisme descrise cade, sub același unghi de incidență, o a doua radiație cu lungimea de undă λ' , indicele de refracție al materialului prisme pentru această lungime de undă este n' . Această rază se refractă conform aceluiași relații [(II.9) și (II.10)] dar, cu excepția lui i_1 și A , toate unghiurile se modifică din cauza modificării lui n . Printre acestea se află și unghiul de deviație δ' , corespunzător lungimii de undă λ' . Raportul

$$\Delta = \frac{\delta - \delta'}{\lambda - \lambda'} = \frac{d\delta}{d\lambda} = \frac{d\delta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda}, \quad (\text{II.13})$$

se numește *dispersie unghiulară*; aceasta este minimă în cazul minimului de deviație. Datorită dispersiei unghiulare, două raze de lungimi de undă diferite, conținute într-un fascicul care cade pe fața unei prisme, se separă la ieșirea din prismă (fig. II.11, c) printr-un unghi a cărui mărime este determinată de natura materialului prisme (prin dispersia acestuia), de unghiul prisme și de unghiul de incidență al fasciculusului care cuprinde cele două lungimi de undă. Cu toate că ar fi de dorit ca dispersia unghiulară să fie cât mai mare, deviația minimă este preferată de cele mai multe ori datorită anumitor avantaje pe care le oferă¹.

Puterea de rezoluție P_r (puterea de separare cromatică a prisme) este definită de relația:

$$P_r = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (\text{II.14})$$

¹ La minimul de deviație astigmatismul introdus de prismă este și el minim.

în care $\Delta\lambda$ este diferența dintre lungimile de undă a două maxime care se mai pot separa, iar λ este lungimea de undă medie a acestora (v. și p. 122). Puterea de rezoluție depinde de dispersia materialului prisme și de lungimea bazei sale. Acestui fapt i se datorește tendința de a se folosi prisme de dimensiuni cât mai mari.

Materialele utilizate pentru confecționarea prismelor trebuie să îndeplinească, în primul rînd, condiția unei transmisii cât mai bune a radiațiilor în domeniul cercetat. În legătură cu aceasta trebuie să se remarce faptul că dispersia unui material este cu atît mai mică cu cît transmisia sa în infraroșu este mai extinsă (către lungimile de undă mari). De exemplu, LiF, cu o transmisie bună numai pînă la circa 6μ , are o dispersie mult mai bună decît NaCl și KBr a căror transmisie este satisfăcătoare pînă la 15, respectiv 25μ (v. fig. II. 10). Trebuie de asemenea să se țină seamă de calitățile mecanice (rezistența la prelucrare) ale materialului.

În tabela II.1 sînt redată principalele materiale din care se confecționează prisme pentru infraroșu, limitele pînă la care se pot utiliza și unele observații în legătură cu proveniența și higroscopicitatea fiecăruia. Este evident că pentru a acoperi un domeniu larg în bune condiții trebuie să se utilizeze, succesiv, mai multe prisme. Cel mai mult se întrebuintează prismele de LiF,

Tabela II.1

Materiale pentru prisme în domeniul infraroșu

Materialul	Limitele de utilizare, μ	Observații
Cuarț amorf	3,6	Sintetic
Cuarț cristalizat	3,8	Natural
LiF	6	Sintetic; puțin higroscopic
CaF ₂	9	Natural și sintetic
As ₂ S ₃	12	Sintetic; nu rezistă la baze
NaCl	14—16 ¹	Natural; foarte higroscopic
AgCl	20	Sintetic; mai puțin higroscopic
KCl	20—23 ¹	Fotosensibil
KRS6 ²	25	Foarte higroscopic
KBr	25	Nehigroscopic
KJ	29	Foarte higroscopic
KRS5 ³	32—40 ¹	Foarte higroscopic
CsBr	40	Nehigroscopic
CsJ	52	Foarte higroscopic

¹ În funcție de mărimea bazei.

² Cristale mixte de clorură și bromură de taliiu.

³ Cristale mixte de bromură și iodură de taliiu (Zeiss, Jena).

CaF₂, NaCl, KBr, CsBr. Higroscopicitatea unora dintre acestea impune menținerea lor într-o atmosferă uscată, la o temperatură superioară mediului. Pentru aceasta, monocromatoarele aparatelor moderne sînt prevăzute cu instalații speciale de aer condiționat. Variația indicelui de refracție cu temperatura impune termostatarea monocromatorului. Abateri de numai $\pm 1^\circ\text{C}$ provoacă erori importante; astfel la utilizarea unei prisme de NaCl, pentru $\Delta T = -1^\circ\text{C}$,

erorile sînt cuprinse între $0,2 \text{ cm}^{-1}$ (la 700 cm^{-1}) și 32 cm^{-1} (la 5000 cm^{-1}). În cazul prisme de LiF, erorile sînt mai mici (între $0,2 \text{ cm}^{-1}$ la 1800 cm^{-1} și $5,5 \text{ cm}^{-1}$ la 5000 cm^{-1}). În fig. II.12 se redau curbele abaterilor pentru prisme de KBr, NaCl și LiF, în cazul scăderii cu 1°C sub temperatura de etalonare a monocromatorului UR 10.

4. *Rețele de difracție.* Progresele recente în tehnica obținerii unor rețele de bună calitate, cu un preț de cost comparabil cu al prismelor, au accentuat

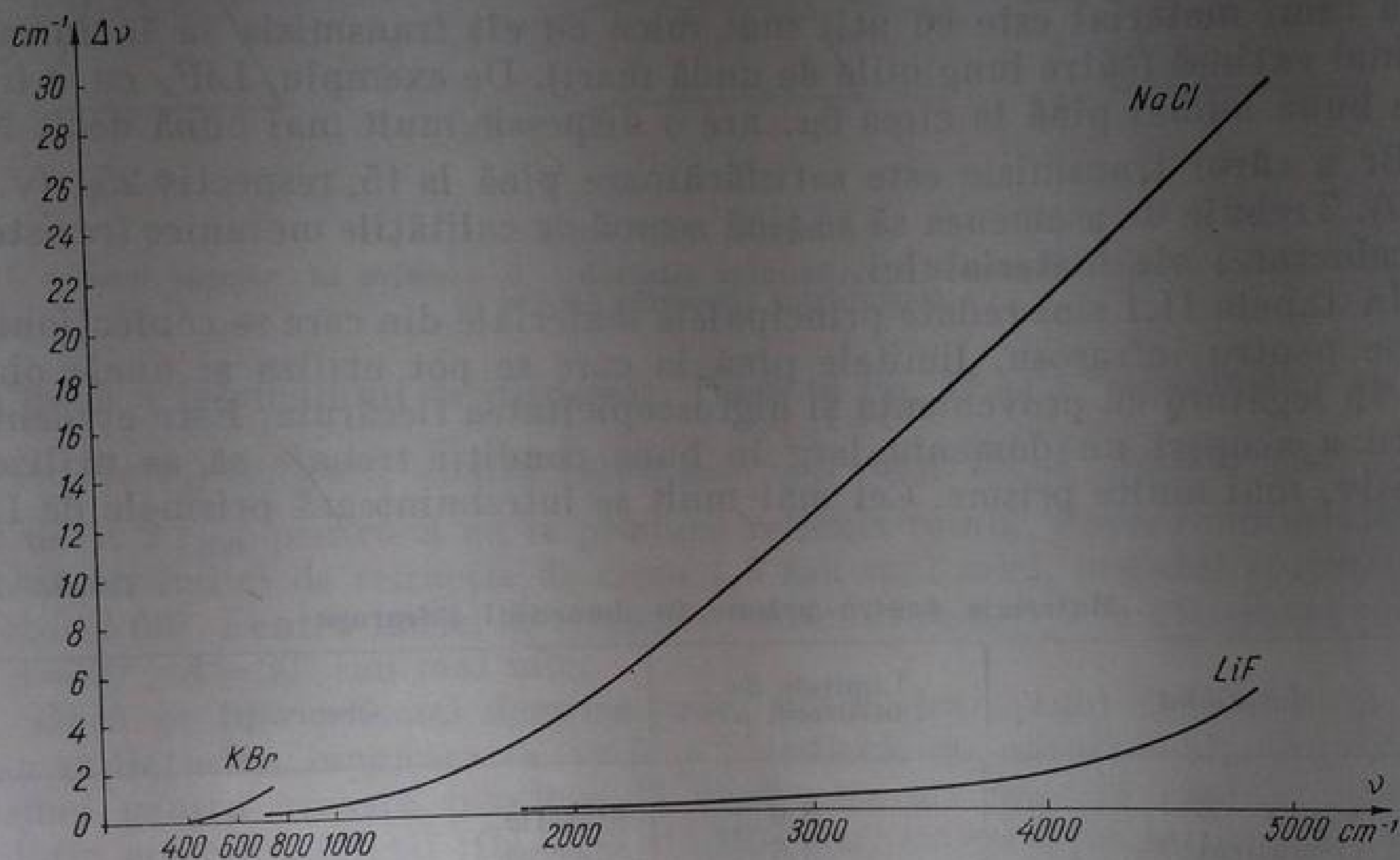


Fig. II.12. Curbele erorilor de măsurare cu prisme de KBr, NaCl și LiF a numărului de undă la o scădere de 1°C a temperaturii unui monocromator sub temperatura de etalonare.

tendința generală de a se înlocui prisma cu o rețea de difracție. Această înlocuire este justificată de superioritatea evidentă a puterii de rezoluție (v. p. 125) a monocromatoarelor prevăzute cu rețea.

Un sistem de fante egale, paralele și echidistante, alternînd cu zone opace, constituie o *rețea prin transmisie* (R , fig. II.13). Lățimea unei fante este egală cu, sau puțin mai mare decît lungimea de undă a radiațiilor de dispersat. Suma lărgimii unei fante și a unei zone opace constituie o dimensiune caracteristică, denumită *constanta rețelei* (a , fig. II.13). Se știe că la incidența normală a unui fascicul de radiații monocromatice coerente¹ pe un ecran opac prevăzut

¹ Două vibrații sînt coerente dacă au aceeași perioadă, aceeași direcție de propagare și o diferență de fază constantă. La compunerea unor astfel de vibrații intensitatea vibrației rezultante este diferită de suma intensităților vibrațiilor componente; ea poate fi mai mare sau mai mică decît această sumă în funcție de diferența de fază la locul interferenței. La compunerea vibrațiilor necoerente (avînd aceeași perioadă și aceeași direcție, dar o diferență de fază variabilă) se observă întotdeauna o însumare a intensităților și nu se observă fenomenul de interferență. Radiațiile emise de surse diferite sînt necoerente. Radiații coerente se obțin de la o sursă comună cu ajutorul unor dispozitive optice adecvate.

cu fante foarte înguste, o parte din radiațiile care traversează aceste deschideri se abat de la legea propagării rectilinii, datorită fenomenului de difracție (conform principiului lui Huygens fantele devin, ele înseși, surse coerente).

Să considerăm două raze provenite de la elementele marginale a două fante învecinate; ele pot fi focalizate de obiectivul C în f_1 .

Pentru a atinge planul focal, raza S_1Of_1 parcurge un *drum optic* mai lung decât S_2cf_1 . Diferența de drum este d (distribuția fazelor în planul S_2D determină relațiile de fază ale undelor elementare care interferează în f_1 deoarece, datorită *tautocronismului*¹, lentila C nu introduce diferențe de fază suplimentare). În f_1 (fig. II.13) cele două fascicule (care se consideră inițial în identitate de fază) ajung cu o diferență de fază egală cu $2\pi d/\lambda$. Dacă această diferență este egală cu un multiplu impar de $\lambda/2$, la compunerea (interferența) vibrațiilor în f_1 , intensitatea rezultantă este minimă (zero) prin anularea amplitudinilor celor două vibrații, care sînt în acest caz în opoziție de fază. În figura de

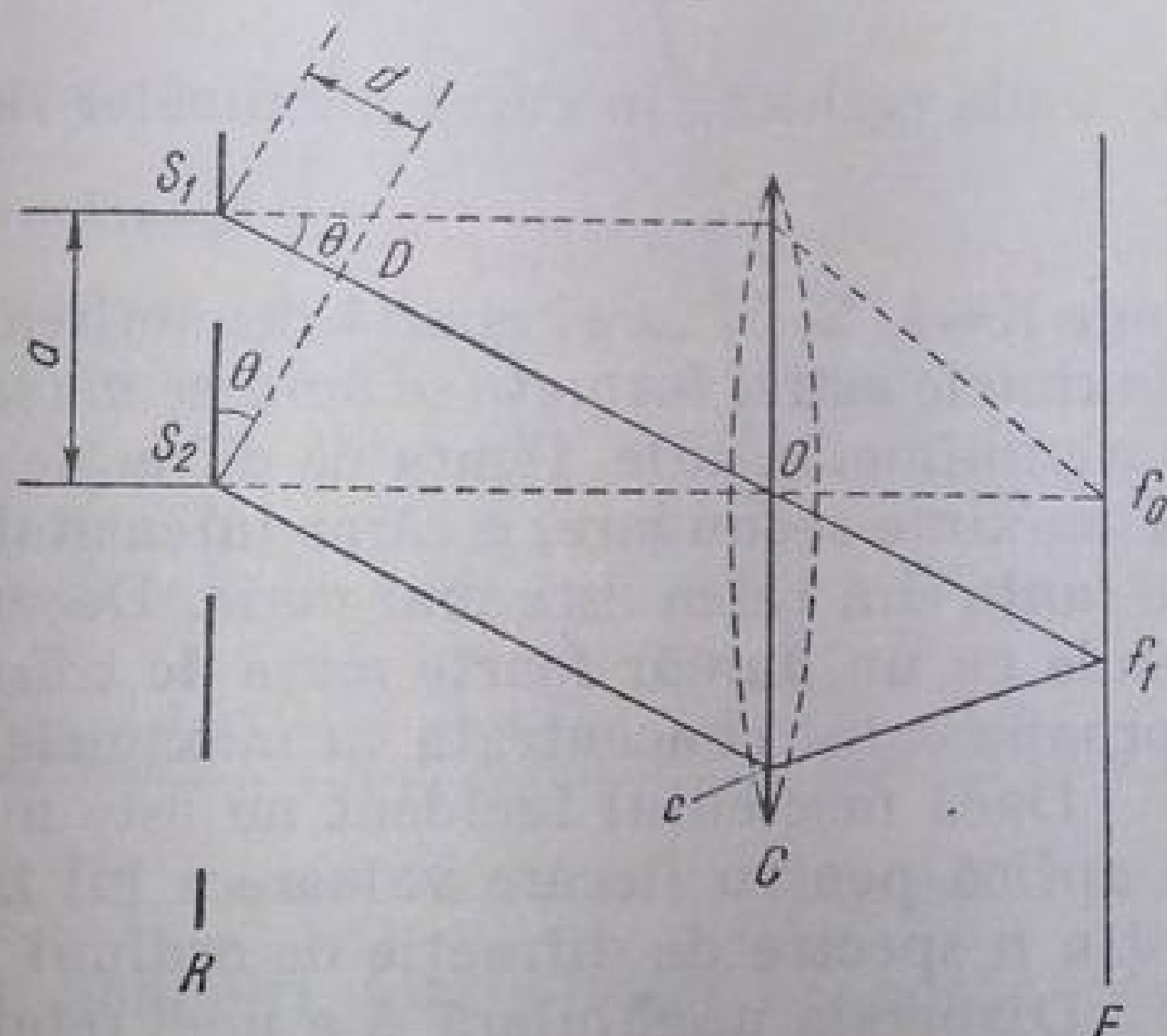


Fig. II. 13. Rețea de difracție prin transmisie: R — rețeaua; a — constanta rețelei; C — obiectiv de focalizare; F — planul focal al obiectivului de focalizare; d — diferența de drum a undelor.

¹ Dacă o undă parcurge drumul d_1 într-un mediu avînd indicele de refracție n_1 și drumul d_2 într-un al doilea mediu cu indice de refracție n_2 , diferența de fază rezultată după parcurgerea celor două medii este:

$$\Delta\Phi = 2\pi \left(\frac{d_2}{\lambda_2} - \frac{d_1}{\lambda_1} \right) = 2\pi \frac{n_2 d_2 - n_1 d_1}{\lambda_0},$$

unde λ_0 este lungimea de undă în vid, iar produsele dintre indicele de refracție și drumul geometric constituie *drumul optic*. Dacă $n_2 d_2 = n_1 d_1$, atunci $\Delta\Phi = 0$. Aceasta arată că drumurile parcurse de două raze de lumină pot fi echivalente din punct de vedere optic, chiar dacă lungimea lor (din punct de vedere geometric) nu este egală. Asemenea drumuri se numesc *tautocrone*. Datorită tautocronismului, în orice sistem optic capabil să reproducă imaginea izvorului nu se introduce nici o diferență de drum între razele care formează imaginea (formarea imaginii este un efect de interferență). De exemplu, într-o lentilă (fig. II.14), formarea imaginii S' a izvorului S se explică prin faptul că oricare dintre drumurile geometrice egale între S și S' sînt parcurse de undele respective în timpuri egale (întîrzierea pe parcursul CD față de AB compensează avansul pe parcursul $SC + DS'$). Datorită identității de fază a undelor în S' , se formează un maxim de interferență care constituie imaginea lui S . Condiția de tautocronism este: $SA + nAB + BS' = SC + nCD + DS'$ (n este indicele de refracție relativ al materialului lentilei).

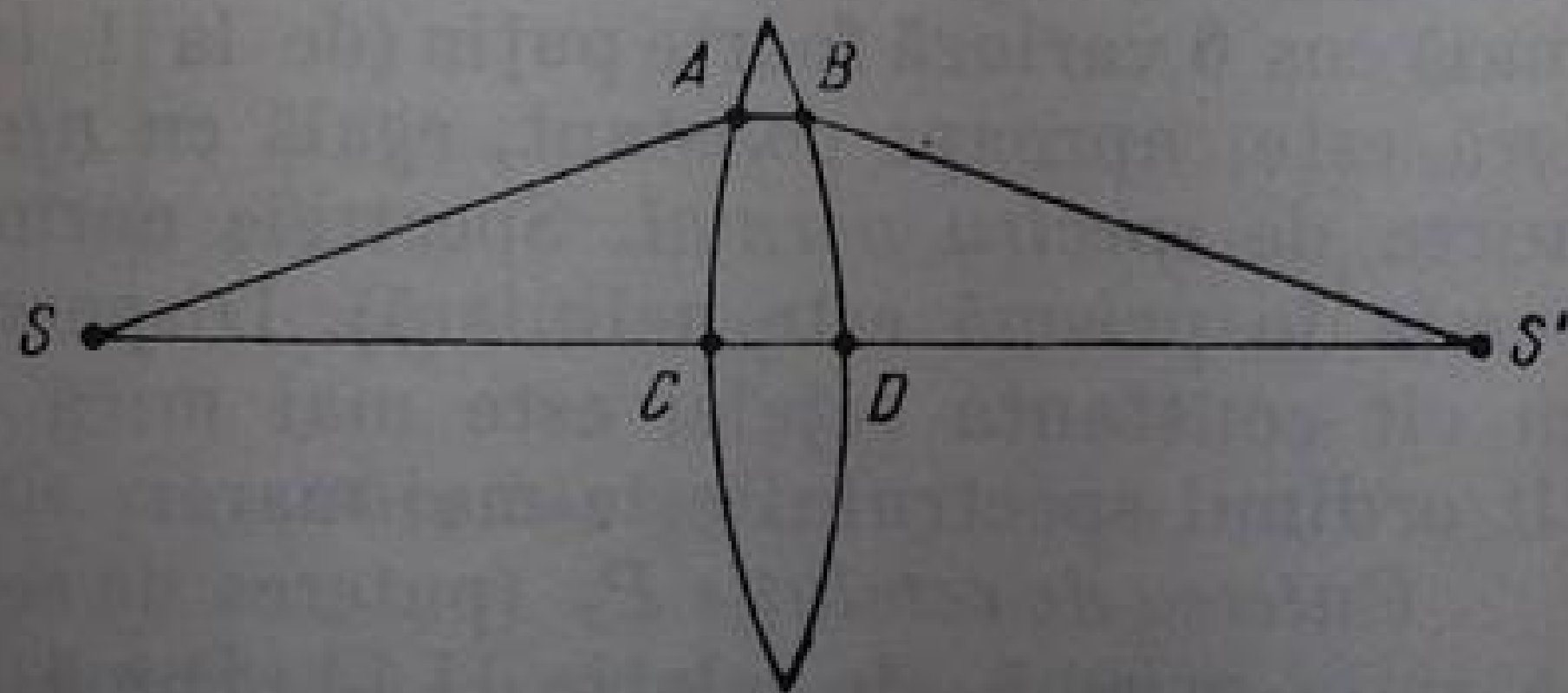


Fig. II. 14.

difracție se formează, așadar o serie de minime nule. Pentru o diferență de drum egală cu un multiplu par de $\lambda/2$ (un multiplu de λ), intensitatea rezultantă este maximă. Din fig. II.13 reiese că:

$$\frac{d}{a} = \sin \theta, \quad (\text{II.15})$$

de unde rezultă, în cazul maximelor de interferență:

$$d = n\lambda = a \sin \theta, \quad (\text{II.16})$$

unde $n=1, 2, 3, \dots$ și poartă denumirea de *ordin* al maximului de interferență. Maximele astfel formate se numesc *maxime principale*. În afara acestor maxime și a minimelor nule, figura de difracție obținută cu o rețea mai conține o serie de maxime secundare, a căror intensitate este cu atât mai mică cu cât numărul de fante din rețea este mai mare. Deoarece în aparatele moderne se utilizează rețele cu un număr foarte mare de trăsături sau linii (v. p. 125), energia este aproape total concentrată în maximele principale.

Dacă fasciculul incident nu este monocromatic, relațiile (II.15) și (II.16) se aplică pentru fiecare valoare a lui λ ; cu alte cuvinte, în planul focal F se obțin n spectre de difracție de ordinul 1, 2, 3, ..., n .

Dispersia unghiulară Δ a unei rețele este definită convențional de relația:

$$\Delta = \frac{\Delta \theta}{\Delta \lambda}, \quad (\text{II.17})$$

unde $\Delta \lambda$ este diferența de lungime de undă dintre două linii cărora le corespunde o diferență în unghiuri egală cu $\Delta \theta$. Dispersia unghiulară se poate afla din relația (II.16). Într-adevăr, diferențiala ecuației (II.16) este:

$$n d\lambda = a \cos \theta \cdot d\theta,$$

de unde rezultă:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{a \cos \theta}. \quad (\text{II.18})$$

Pentru valori ale lui θ cuprinse între 0 și 8° , deci la abateri mici de la normală $\cos \theta$ variază foarte puțin (de la 1 la 0,99), astfel încât dispersia unghiulară este, aproape constant, egală cu n/a . Un astfel de spectru, poartă denumirea de *spectru normal*. Spectrele normale sînt caracteristice rețelelor (dispersia în prismă este neliniară). Dispersia unei rețele este cu atât mai mare cu cât constanta rețelei este mai mică (cu cât fantele sînt mai dese) și cu cât ordinul spectrului este mai mare.

Puterea de rezoluție P_r (puterea de separare cromatică) a rețelei este dată, ca și la prismă, de relația II.14. După Rayleigh, două linii spectrale se pot considera rezolvate dacă maximul central al figurii de difracție, care aparține primei linii, cade în dreptul primului minim al figurii de difracție care aparține celeilalte linii (fig. II.15); scăderea intensității între cele două maxime trebuie să fie minimum 19% din intensitatea maximă a liniilor.

În fig. II.16, a sînt redată condițiile criteriului Rayleigh. Sistemul optic este considerat ideal astfel încît calitatea imaginii depinde numai de

efectul difracției. Elementul de dispersie R avînd deschiderea (apertura) liniară A și deschiderea efectivă $D_e = A \cos \theta$ primește de la colimator un fascicul de raze paralele. În f_0 se formează maximul de interferență de ordinul zero. Punctul f_1 este astfel situat încît diferența de drum d dintre razele extreme A_1 și A_2 este egală cu λ . În acest caz, între raza centrală O și A_1 sau A_2 există o diferență de drum de $\lambda/2$; de asemenea, între oricare altă rază din jumătatea inferioară OA_2 și raza corespunzătoare din jumătatea superioară OA_1 există o diferență de drum egală cu $\lambda/2$ (fig. II.16, b). În consecință, f_1 reprezintă poziția primului minim de interferență și figura corespunde condiției lui Rayleigh. Pentru unghiuri foarte mici se poate considera că $\Delta\theta = \lambda/A$. Expresia (II.14) se poate scrie sub forma:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\lambda}{\Delta\theta} \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}.$$

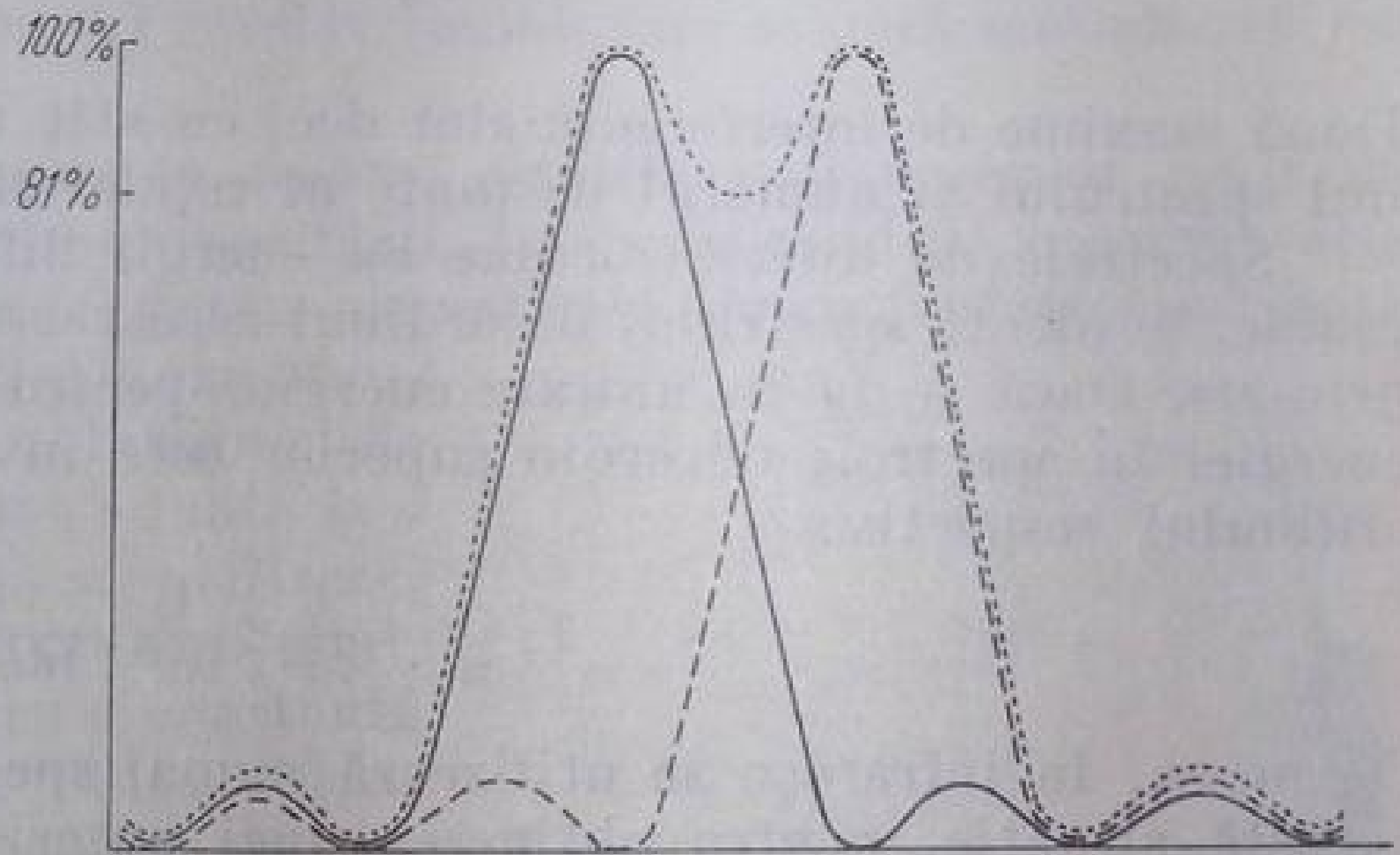


Fig. II. 15. Criteriu de rezoluție Rayleigh.

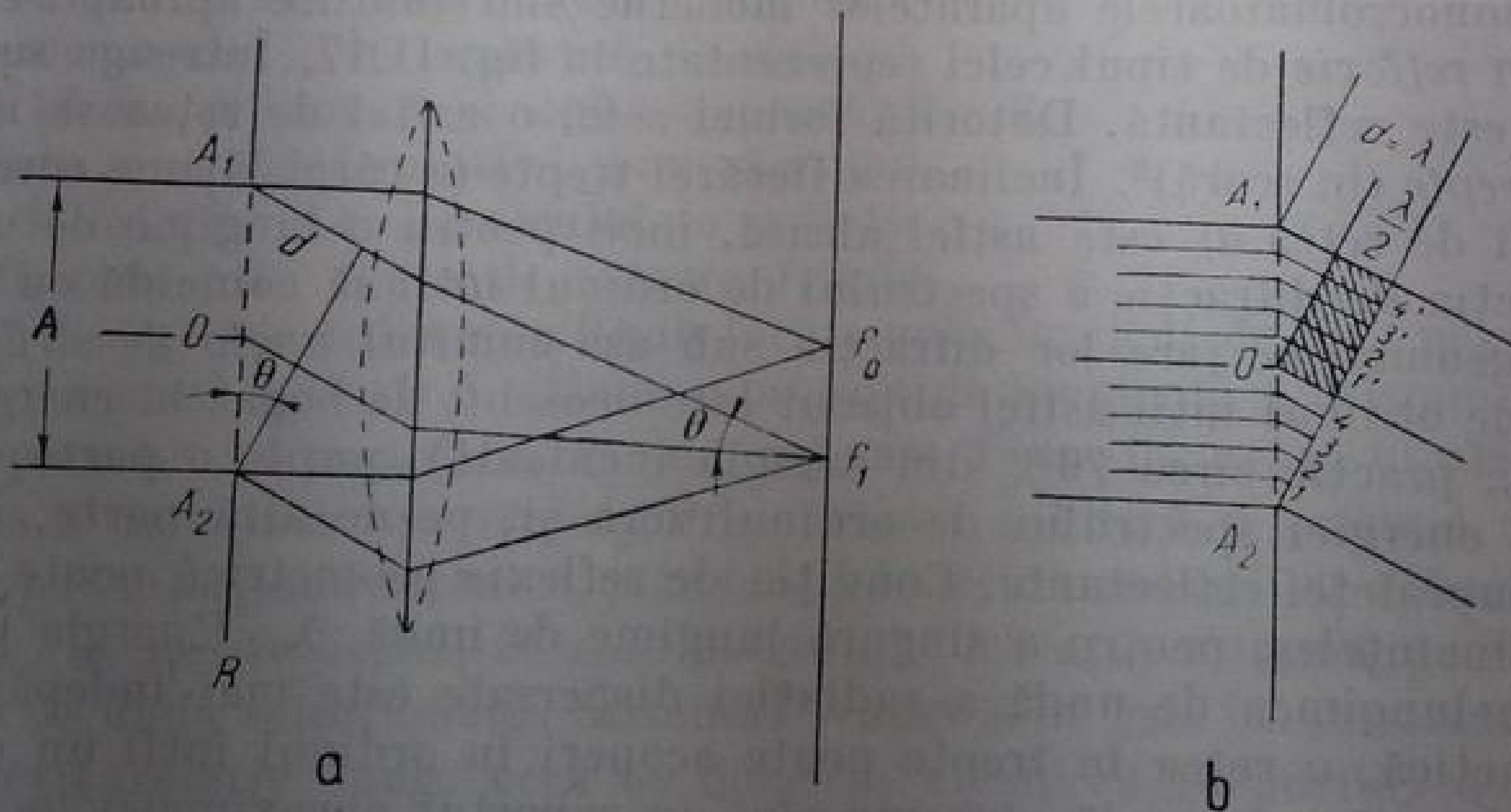


Fig. II. 16. Condițiile criteriului Rayleigh.

Înlocuind $\Delta\theta$ cu λ/A se obține ecuația fundamentală a puterii de rezoluție:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = A \frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda} \text{ sau } \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = D_e \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (\text{II.19})$$

Rezultă că puterea de rezoluție teoretică a unui element de dispersie este limitată numai de deschiderea efectivă și de dispersia unghiulară a acelui element.

În cazul unei rețele, $D_e = aN \cos \theta$, unde N este numărul de fante și a — constanta rețelei. Din relațiile (II.18) și (II.19) rezultă:

$$P_r = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN. \quad (\text{II.20})$$

Două maxime de interferență sînt deci cu atît mai bine separate cu cît ordinul spectrului și numărul de fante al rețelei sînt mai mari.

Spectrele de diferite ordine au energii diferite. Energia maximă corespunde, evident, spectrului de ordinul zero care nu constituie un spectru propriu-zis. Dacă se ia ca unitate energia spectrului de ordinul zero, repartiția energiei în spectrele de ordin superior este invers proporțională cu pătratul ordinului respectiv:

$$1 : \frac{4}{\pi^2} : \frac{4}{4\pi^2} : \frac{4}{9\pi^2} : \frac{4}{16\pi^2}. \quad (\text{II.21})$$

De aceea, în infraroșu se utilizează numai spectrele de ordine inferioare. În această situație, pentru obținerea unei puteri de rezoluție cît mai mari, rețeaua folosită trebuie să aibă un număr cît mai mare de fante.

Suprapunerea spectrelor de diferite ordine provoacă dificultăți în folosirea rețelelor în spectrofotometrie. Pentru evitarea acestei suprapuneri se utilizează mijloace de dispersie preliminară (prisme sau filtre)¹ cu ajutorul cărora se pune la dispoziție rețelei, pentru dispersia fină, un domeniu spectral restrîns (mai mic decît o octavă).

În monocromatoarele aparatelor moderne sînt folosite aproape exclusiv rețele prin reflexie de tipul celei reprezentate în fig. II.17. Întreaga suprafață a rețelei este reflectantă. Datorită forme sale, o astfel de rețea se numește *rețea în trepte* (în scară)². Înclinarea fiecărei trepte (a cărei lățime corespunde constantei de rețea, a) este astfel aleasă, încît pentru o lungime de undă λ_s dată direcția de difracție a spectrului de ordinul întîi să coincidă cu aceea a reflexiei geometrice (are loc difracția sub așa-numitul *unghi de strălucire*³). Spectrul de ordinul întîi astfel obținut este deosebit de bogat în energie (teoretic 98 %, practic circa 70 % din energia incidentă), pe de o parte datorită includerii energiei spectrului de ordinul zero și, pe de altă parte, datorită dublării suprafeței reflectante. Condiția de reflexie geometrică poate fi îndeplinită, bineînțeles, pentru o singură lungime de undă, λ_0 . Energia scade pe măsură ce lungimea de undă a radiației dispersate este mai îndepărtată de λ_0 . În practică, o rețea în trepte poate acoperi în ordinul întîi un domeniu ale cărui lungimi de undă extreme sînt în raportul aproximativ de 5 la 1. Eficiența rețelei scade mai rapid către limita inferioară, dar pierderea de energie este compensată de intensitatea mărită a radiațiilor emise de sursă (o sursă

¹ În ultimul timp se utilizează pe o scară tot mai largă filtre de semiconductori: Si, Ge, PbS, InSb etc.

² După denumirea originală în limba franceză, *echelette*, adoptată și în limbile germană (*Echelettegitter*) și engleză (*Echelette grating*).

³ În literatura de specialitate difracția sub unghiul de strălucire σ este caracterizată prin cuvîntul englez „blaze”. Unghiul respectiv este denumit *blaze angle*. În limba germană se utilizează termenii *Blaze-Wellenlänge* și *Blaze-Winkel*.

Nernst emite între 1 și 2μ o energie de 200 ori mai mare decât între 14 și 15μ . În unele cazuri, sub 5μ , se utilizează spectre de ordin superior (2, 3 maximum 4). Unele aparate de fabricație recentă sînt prevăzute cu două rețele așezate spate la spate pe un suport rotativ comun care asigură schimbarea lor automată (v. p. 136).

Prin introducerea sistemului în trepte, rețelele s-au apropiat mult de prisme din punctul de vedere al luminozității. În aceste condiții, o comparație între eficiența unei rețele și a unei prisme de aceleași dimensiuni demonstrează superioritatea evidentă a rețelei. De exemplu, pentru a se putea separa, la o lungime de undă medie de 2μ , două maxime situate la o distanță $d\lambda = 0,0002\mu$, trebuie să se utilizeze, în ordinul întâi, o rețea cu 10 000 linii/mm¹, avînd o lățime de 5 cm pentru o constantă de rețea de 5μ ; pentru a se putea obține aceeași rezoluție cu o prismă de cuarț, aceasta ar trebui să aibă o bază de 60 cm. În comparație cu prismele, rețelele prin reflexie nu ridică problema limitării domeniului de lucru în funcție de transmisia materialului folosit la confecționarea lor.

5. *Scheme de monocromator.* În mod curent se utilizează două sisteme principale de monocromator. În *sistemul Wadsworth* (fig. II.18,a), prisma 4 și oglinda plană 3 sînt fixate pe o placă rotativă comună avînd centrul de rotație în r . Fasciculul de radiații care pătrunde prin fanta de intrare 1 este reflectat de oglinda-colimator 2 sub forma unui fascicul de raze paralele care, prin intermediul oglinzii 3, atinge suprafața de incidență a prisme 4. Radiațiile dispersate cad pe obiectivul de focalizare 5 care formează în planul fantei de ieșire 6 imaginea spectrului. Prin rotirea solidară a prisme și oglinzii plane se pot selecționa succesiv, prin fanta de ieșire, radiații de diferite lungimi de undă. În acest dispozitiv este asigurată deviația minimă pentru fiecare lungime de undă selecționată. Sistemul Wadsworth este caracterizat printr-un drum optic relativ lung, ceea ce duce la creșterea (nedorită) a absorbției atmosferei. Principalul dezavantaj al sistemului îl constituie faptul că puterea de dispersie a prisme este folosită o singură dată. Din această cauză, aparatele

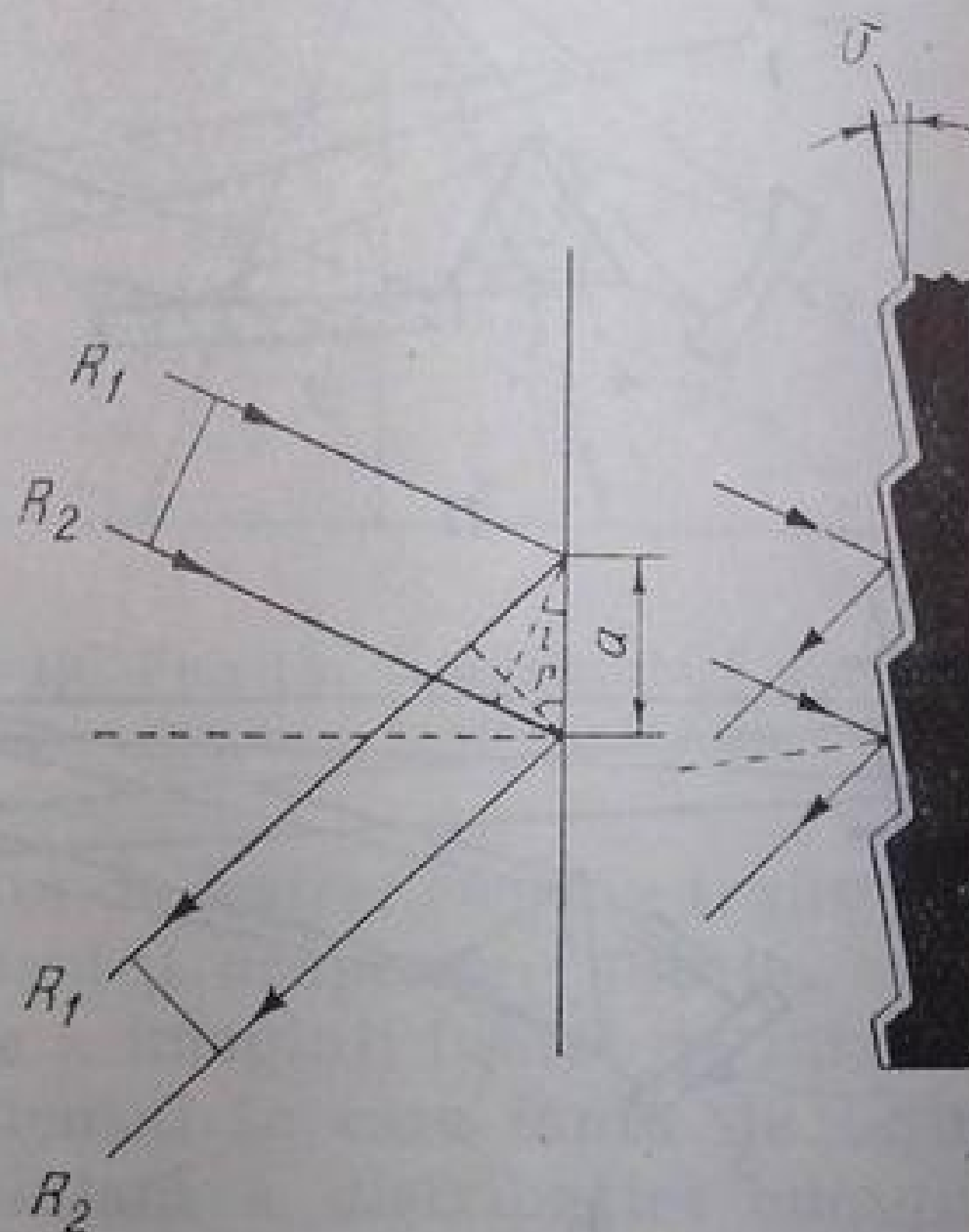


Fig. II. 17. Rețea în trepte.

¹ Datorită fineței lor, trăsăturile rețelei sînt curent denumite *linii*. Trăsăturile sînt executate cu ajutorul unor mașini de divizat de înaltă precizie, prevăzute cu cuțite de diamant. După zgîriere, suprafața rețelei este acoperită cu un strat de aluminiu care îi conferă o mare putere reflectantă. Un procedeu care a făcut ca rețelele să fie accesibile la un preț mult mai scăzut constă în confecționarea la un strung special a unei matrițe. Aceasta nu este altceva decât un șurub al cărui pas este egal cu constanta rețelei. Pe matriță se presează un material plastic în care se imprimă trăsăturile respective. Copia (replica) astfel obținută se desfășoară pe un suport plan, apoi este acoperită cu o oglindă de aluminiu.

moderne folosesc aproape exclusiv *sistemul Littrow* (fig. II.18, b) în care radiațiile parcurg de două ori aceeași prismă prin intermediul unei oglinzi plane 5 (oglinzina Littrow) așezată în spatele prisme. În felul acesta, dispersia este dublă în comparație cu dispersia unui sistem Wadsworth prevăzut cu o prismă

de aceleași dimensiuni. Dispozitivul Littrow, în care oglinda 3 are dublul rol de colimator și obiectiv de focalizare, constituie un *sistem autocolimator*. În afară de îmbunătățirea esențială a dispersiei, în acest sistem se realizează o scurtare importantă a drumului optic. Selecționarea succesivă a diferitelor lungimi de undă la fanta de ieșire se face prin rotirea oglinzii Littrow. Doarece dispersia variază mult cu lungimea de undă, respectiv cu frecvența, obținerea unei scări liniare în $\lambda(\mu)$, respectiv $\nu(\text{cm}^{-1})$ condiționează variația corespunzătoare a deplasării unghiulare a oglinzii. Aceasta se realizează cu ajutorul unei pârghii al cărei braț urmărește profilul calculat al unei came (v. fig. II.24). Același sistem poate fi adaptat pentru rețea suprimându-se prisma și oglinzina Littrow. Selecționarea diferitelor lungimi de undă prin fanta de ieșire se realizează prin rotirea corespunzătoare a rețelei.

Recent a fost revizuit și adaptat *sistemul Ebert* (fig. II.18, c) care prezintă avantajul utilizării exclusive a oglinzilor sferice și un mai bun randament în energie (cifrele indică în ordine crescătoare mersul razelor).

6. *Caracteristicile optice ale monocromatorului.* Caracteristicile cele mai importante ale unui monocromator sînt: puterea de rezoluție, puterea radiantă monocromatică și gradul de monocromatism al radiației selecționate.

Pentru a izola o radiație riguros monocromatică prin fanta de ieșire a monocromatorului ar trebui ca deschiderea fantei să fie infinit mică. Energia radiației ar fi, însă, în acest caz, de asemenea infinit mică, deci imposibil de măsurat. În practică se stabilește un compromis impus de valoarea limită

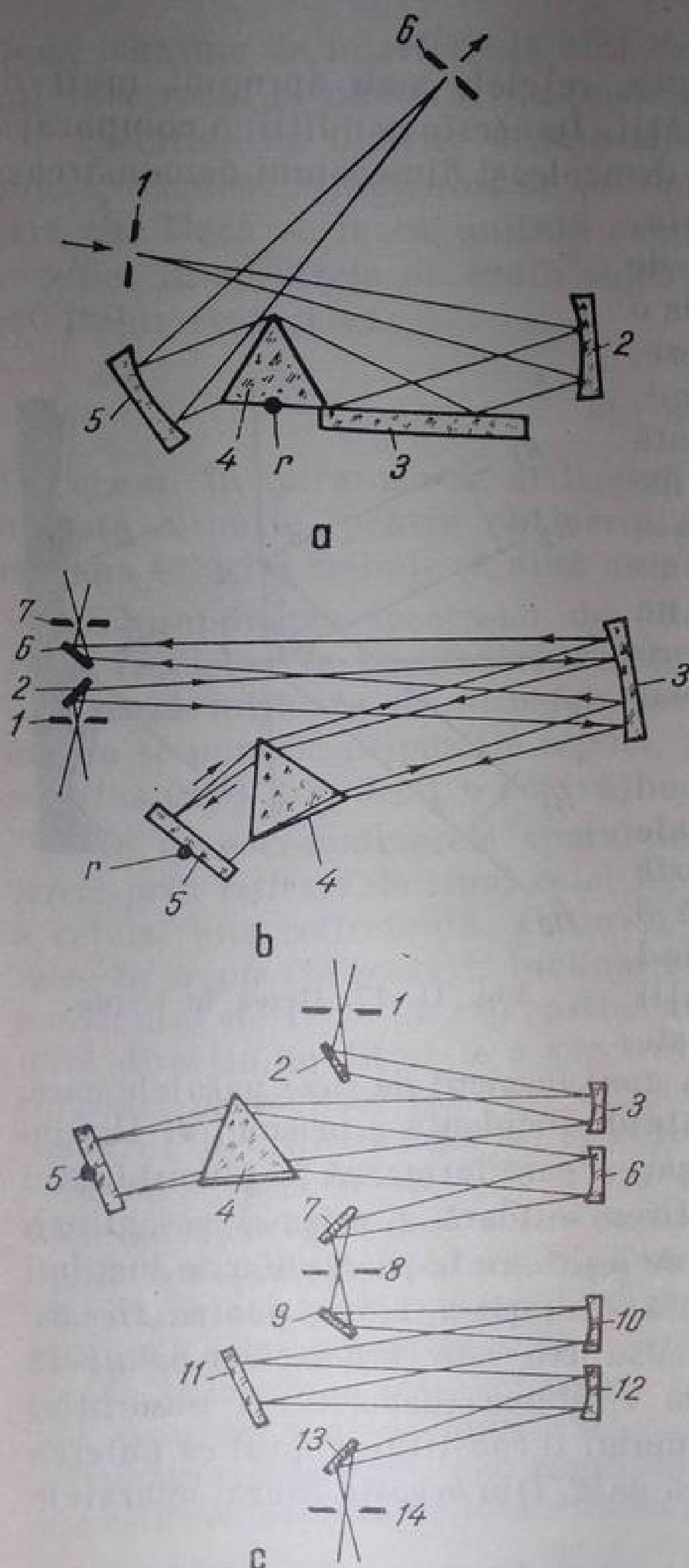


Fig. II. 18. Scheme de monocromator:
a — sistem Wadsworth; b — sistem Littrow;
c — sistem Ebert.

radiației ar fi, însă, în acest caz, de asemenea infinit mică, deci imposibil de măsurat. În practică se stabilește un compromis impus de valoarea limită

a energiei necesare¹. Dimensiunile fantelor sînt limitate în lărgime de necesitatea selecționării unei benzi spectrale cît mai înguste, iar în înălțime, de capacitatea de focalizare a sistemului optic (v. descrierea fantelor la p. 115). Lărgimea finită a fantelor face deci ca intervalul spectral selecționat de monocromator să fie mai mult sau mai puțin larg, cu alte cuvinte în afară de *frecvența nominală* (frecvența pentru care a fost fixată poziția oglinzii Littrow, a prisme sau a rețelei) se găsesc, în intervalul respectiv, frecvențe inferioare și superioare acesteia.

După cum s-a arătat (v. p. 115), cele două fante ale monocromatorului sînt de obicei egale. Distribuția energiei radiante în cursul suprapunerii imaginii fantei de intrare pe fanta de ieșire poate fi reprezentată printr-un triunghi isoscel (fig. II.19): atît timp cît imaginea fantei de intrare cade în afara fantei de ieșire, energia radiantă care trece prin fanta de ieșire este nulă; pe măsură ce imaginea fantei de intrare acoperă fanta de ieșire, energia transmisă crește, ajungînd la o valoare maximă în momentul acoperirii totale. Din acest moment, pe măsura deplasării mai departe a imaginii fantei de intrare, energia radiantă scade, devenind nulă în momentul în care fanta de ieșire nu mai este deloc iluminată. Funcția triunghiulară a distribuției energiei radiante în intervalul de numere de undă considerat se numește *funcția fantei* $\rho(\nu_0, \nu)$. Jumătate din intervalul de numere de undă corespunzător bazei triunghiului constituie *lărgimea fantei spectrale*. În cazul sistemului Littrow, lărgimea fantei spectrale s este dată de relațiile:

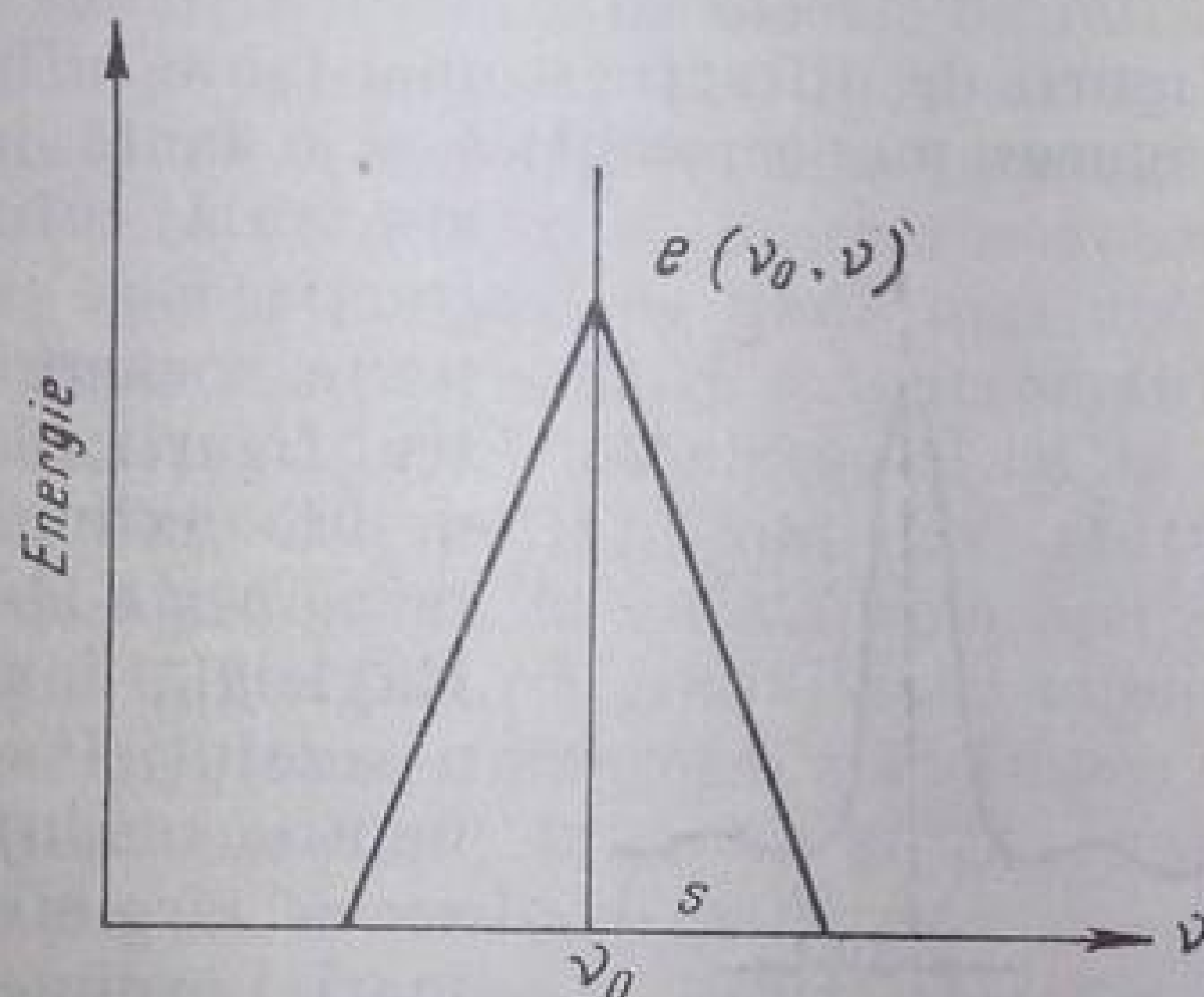


Fig. II. 19. Funcția triunghiulară a fantei:
 s — lărgimea fantei spectrale.

$$s = \Delta\nu [\text{cm}^{-1}] = \nu^2 \frac{[1 - n^2 \sin^2 (A/2)]^{1/2}}{4 \sin (A/2) (dn/d\lambda)} \cdot \frac{S}{f} + F(S) \frac{\nu}{2b(dn/d\lambda)} \quad (\text{II.22})$$

sau

$$s = \Delta\lambda [\text{cm}] = \frac{[1 - n^2 \sin^2 (A/2)]^{1/2}}{4 \sin (A/2) (dn/d\lambda)} \cdot \frac{S}{f} + F(S) \frac{\lambda}{2b (dn/d\lambda)} \quad (\text{II.23})$$

în care: ν este numărul de undă al radiației, în cm^{-1} ;

λ — lungimea de undă, în cm;

n — indicele de refracție al prisme la lungimea de undă λ ;

A — unghiul de refringență al prisme;

$dn/d\lambda$ — dispersia prisme la lungimea de undă λ ;

S — lărgimea mecanică (geometrică) a fantei, în cm;

f — distanța focală a colimatorului, în cm;

b — lungimea bazei prisme, în cm.

¹ Energia este proporțională cu pătratul suprafeței fantei.

$F(S)$ este o funcție a cărei valoare variază între 0,89 (pentru $S=0$) și 0,5 (pentru o valoare a lui S astfel aleasă, încât primul termen să fie egal cu $\frac{\nu}{2b(dn/d\lambda)}$).

Termenul $\frac{\nu}{2b(dn/d\lambda)}$, denumit *termen Rayleigh*, rezultă din considerarea figurii de difracție a unei fante infinit mici. Chiar dacă s-ar folosi o radiație riguros monocromatică și o fantă infinit mică nu s-ar putea obține o linie spectrală infinit de îngustă din cauza figurii de difracție care se formează (fig. II.20). Cea mai mare parte a energiei monocromatice se concentrează în centrul figurii; ea scade rapid către margini. Distanța $\Delta\nu_l$ de la maximul central pînă la primul minim de energie se numește *lărgimea liniei spectrale*. Valoarea termenului Rayleigh, înmulțită cu 0,89, exprimă limita teoretică a rezoluției spectrale pentru o fantă infinit mică (așa-numita *rezoluție limitată de difracție*). Practic, se realizează lărgimi de fantă spectrală de două-trei ori mai mari. Lărgimea fantei spectrale definește *rezoluția monocromatorului* (intervalul spectral minim la care se mai pot distinge două benzi de absorbție învecinate)¹. Primul termen al relațiilor (II.22) și (II.23) arată că rezoluția

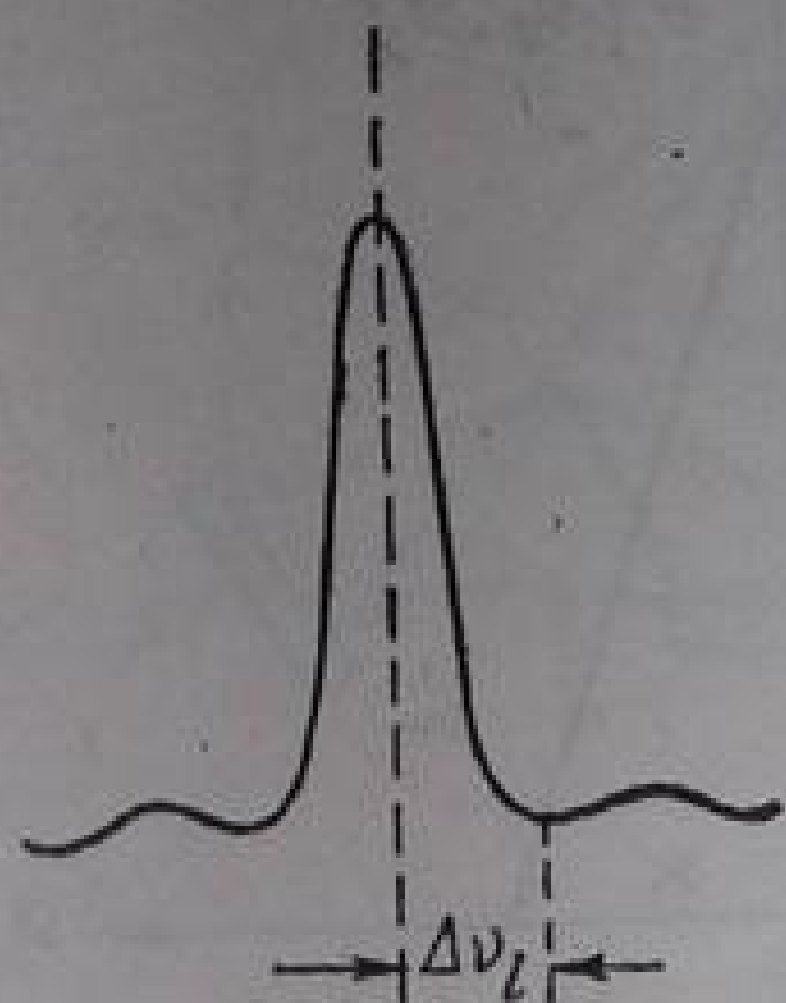


Fig. II. 20. Lărgimea liniei spectrale.

depinde de dispersia unghiulară, respectiv lărgimea (geometrică) a fantelor (este vorba de așa-numita *rezoluție limitată de energie*); după cum s-a arătat mai sus, termenul al doilea se referă la *puterea de rezoluție teoretică*, dependentă numai de dispersia materialului și de lungimea bazei prisme.

Puterea radiantă monocromatică (nominală) P , pentru o anumită lărgime a fantei spectrale, este dată de relația:

$$P_v = \frac{I_v h \Delta D_a \alpha}{f}, \quad (\text{II.24})$$

în care: I_v — este puterea radiantă incidentă pe fanta de intrare (determinată de calitatea sursei și de sistemul de formare a imaginii);

h — înălțimea fantei;

Δ — dispersia unghiulară;

D_a — deschiderea absolută (proiecția pe colimator a suprafeței iluminate a prisme);

α — eficiența monocromatorului (factor determinat de pierderile prin reflexie, absorbție în prismă etc., a cărui valoare poate fi circa 0,75 în cazul unei construcții corecte);

f — distanța focală a colimatorului.

Puterea radiantă monocromatică este o caracteristică necesară în compararea aparatelor de diferite dimensiuni.

O altă caracteristică importantă a unui monocromator este gradul de *monocromatism*, care arată în ce măsură radiațiile selecționate la frecvența nominală sînt însoțite de radiații de alte frecvențe, denumite *radiații difuze*

¹ Cu aparate moderne se pot obține rezoluții sub 1 cm^{-1} .

parazite. Radiațiile parazite ajung la fanta de ieșire a monocromatorului (ocolind prisma) datorită unui complex de fenomene de reflexie, refracție și difracție provocate de inevitabilele particule de praf, imperfecțiunile suprafețelor optice, neomogenității prismei etc.

După cum se știe (v. p. 112), energia radiațiilor emise de sursele de infraroșu este maximă în domeniul lungimilor de undă mici ($1-2\mu$); aceasta înseamnă, pe de o parte, că cea mai mare parte a radiațiilor difuze parazite au lungimi de undă mici, iar pe de altă parte, că gradul de monocromatism este cu atât mai mic cu cât măsurările se fac la lungimi de undă mai mari (în aceste regiuni fantele se deschid larg, lăsând să pătrundă în monocromator mai multă energie radiantă care va fi difuzată). Astfel, este posibil ca la o lungime de undă nominală de 15μ , circa 20% din puterea radiantă să fie datorită radiațiilor difuze parazite. Din această cauză, în construcția aparatelor moderne se acordă o deosebită atenție îmbunătățirii gradului de monocromatism. Astfel, la unele aparate de precizie, monocromatorul selecționează între 2,5 și 10μ mai puțin de 0,1% radiații parazite; între 10 și 25μ , mai puțin de 0,5%, iar între 25 și 40μ , mai puțin de 2% radiații parazite.

c. **Detectoare.** În majoritatea metodelor de detectare a radiațiilor infraroșii se utilizează receptoare termice în care energia radiantă se transformă, prin absorbție, în căldură. La rîndul ei, căldura dezvoltată în receptor este transformată, în diferite moduri, în impulsuri electrice. Cele mai răspîndite receptoare termice sînt: *termoelementul*, *bolometrul* și *receptorul pneumatic*.

1. *Termoelementul.* În alcătuirea unui termoelement (termocuplu) intră doi conductori metalici diferiți (de exemplu argint și bismut), sudați între ei la unul dintre capete. Capetele libere ale termoconductorilor sînt legate, prin conductori obișnuiți, în circuitul unui instrument sensibil pentru măsurarea curentului electric. Dacă se lasă să cadă pe sudură un fascicul de radiații infraroșii, absorbția acestora duce la încălzirea sudurii; în circuit se formează un curent electric proporțional cu diferența de temperatură dintre punctul de sudură și capetele nesudate. Diferența de temperatură și, deci, forța electromotoare rezultată în urma absorbției radiațiilor sînt foarte mici. Efectul poate fi mărit prin reunirea mai multor unități asemănătoare constituindu-se o *pilă termoelectrică*. O parte din suduri formează suprafața receptoare; celelalte suduri constituie punctele reci ale pilei. Pentru a obține o creștere cît mai mare a temperaturii la locul sudurilor respective se concentrează cît mai mult fasciculul de radiații pe suprafața receptoare, foarte mică, a termoelementului, cu ajutorul unei lentile de KBr sau CsBr. Pentru a da un răspuns cît mai rapid, termoelementul trebuie să aibă o inerție termică (deci o constantă de timp)¹ cît mai mică.

2. *Bolometrul.* Elementul principal în construcția unui bolometru este o punte Wheatstone (v. fig. II.21) în care $R_1 = R_2$, $R_3 = R_4$ și $R_1 \ll R_2$. Rezistența R_G a galvanometrului trebuie să fie cît mai mică. Puntea este astfel echilibrată, încît galvanometrul montat în punte să nu indice trecerea unui curent

¹ Prin constantă de timp se înțelege timpul necesar pentru ca indicatorul instrumentului de măsură să revină, după întreruperea iradierii, la $1/e$ (circa 37%) din valoarea arătată în momentul întreruperii.

electric. În momentul absorbției radiațiilor incidente, rezistența R_1 se modifică din cauza încălzirii și la capetele punții ia naștere o diferență de potențial proporțională cu creșterea temperaturii. Tensiunea electrică este astfel o măsură a energiei radiațiilor. Ca și termoelementul, bolometrul trebuie să aibă, evident, o constantă de timp cât mai mică.

3. *Receptorul pneumatic.* Receptorul pneumatic este construit pe baza principiului termometrelor cu gaz (v. fig. II.22). Un gaz închis în camera

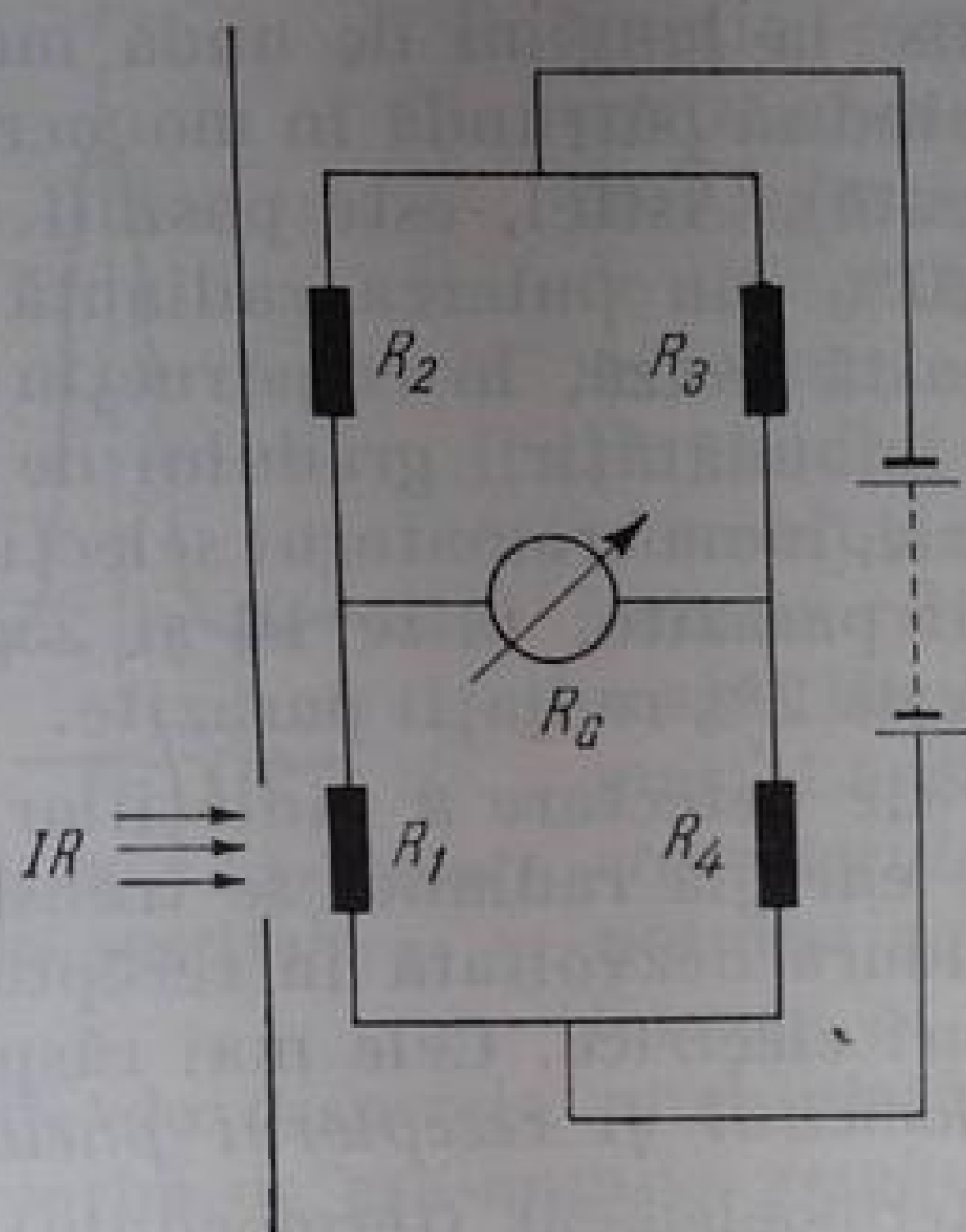


Fig. II. 21. Schema de principiu a unui bolometru.

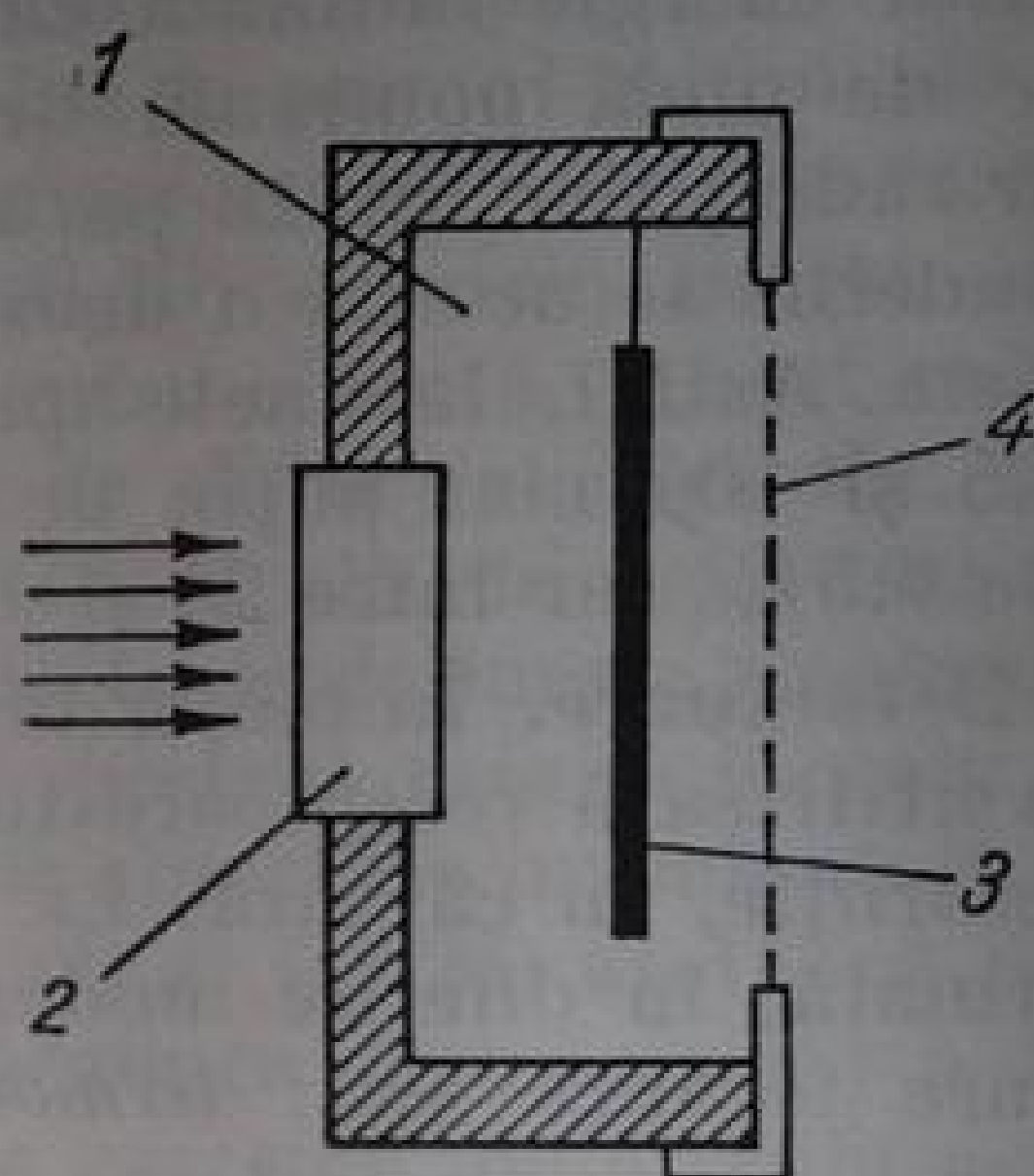


Fig. II.22. Schema de principiu a unui receptor pneumatic.

metalică 1 se dilată în momentul absorbției radiațiilor care pătrund în încăperea prin fereastra 2; gazul se încălzește prin intermediul unui corp absorbant 3 situat în aceeași cameră. Peretele 4 este constituit dintr-o membrană subțire, elastică. La unele sisteme, această membrană constituie armătura mobilă a unui condensator electric a cărui capacitate variază în funcție de poziția membranei, deci de intensitatea radiației incidente. La alte sisteme (de ex. la detectorul Golay), membrana constituie o oglindă flexibilă care reflectă, printr-un sistem optic adecvat, o cantitate mai mare sau mai mică din radiațiile unei surse auxiliare (lampă cu filament de wolfram). O celulă fotoelectrică recepționează aceste radiații și le transformă în impulsuri electrice proporționale cu puterea radiațiilor infraroșii intrate prin fereastra 2.

d. **Amplificatorul și înregistratorul**¹. Energia radiantă care cade pe suprafața receptoare a detectorului termic este extrem de mică ($<10^{-8}$ W). Diferențele de energie corespunzătoare diferențelor de absorbție între probă și referință sînt și mai mici (circa 10^{-10} W). Eficiența conversiei puterii radiante în putere electrică este de asemenea redusă; drept consecință, impulsurile electrice emise de detector au amplitudini extrem de mici (10^{-6} — 10^{-9} V).

¹ O descriere amplă a utilizării electronicii în tehnica înregistrării automate a spectrelor se găsește în lucrarea *Electronics for Spectroscopists*, editată de C. G. Cannon, Interscience, Inc., 1960.

Pentru înregistrarea automată este necesară o amplificare puternică (de ordinul 10^{10} ori). Modulația fasciculelor introdusă la aparatele moderne a permis utilizarea, cu adaptările necesare, a amplificatoarelor electronice de curent alternativ, obișnuite. Evident, ținând seamă de zgomotul de fond inerent detectoarelor, pentru obținerea unui raport semnal-zgomot satisfăcător se cere o tehnică deosebită. În această privință s-au făcut recent excepționale progrese datorită faptului că amplificări similare au fost solicitate în domeniile importante ale medicinei, geofizicii și circuitelor radar.

Una dintre problemele specifice este trecerea de la rezistența interioară foarte mică a receptorului termic la rezistența de intrare, foarte mare, a amplificatorului. Această trecere se face prin intermediul unui *preamplificator* alcătuit dintr-un transformator de tip special, care ridică mult tensiunea înaintea intrării în prima treaptă de amplificare. Preamplificatorul este foarte sensibil la șocuri și influențe de câmp exterioare. De aceea este necesară o ecranare perfectă și o bună protecție mecanică (în multe cazuri acest dispozitiv este suspendat pe arcuri spirale). Amplificatorul propriu-zis este prevăzut cu o serie de filtre antiparazite. Schemele de amplificator diferă în funcție de modul în care se înregistrează spectrul.

Semnalul amplificat acționează un milivoltmetru înregistrator de tip obișnuit, bazat pe principiul compensației, sau un alt sistem de înregistrare.

e. **Schema optico-mecanică a unui spectrofotometru cu prismă.** Pentru descrierea principiului și modului de funcționare a unui spectrofotometru cu

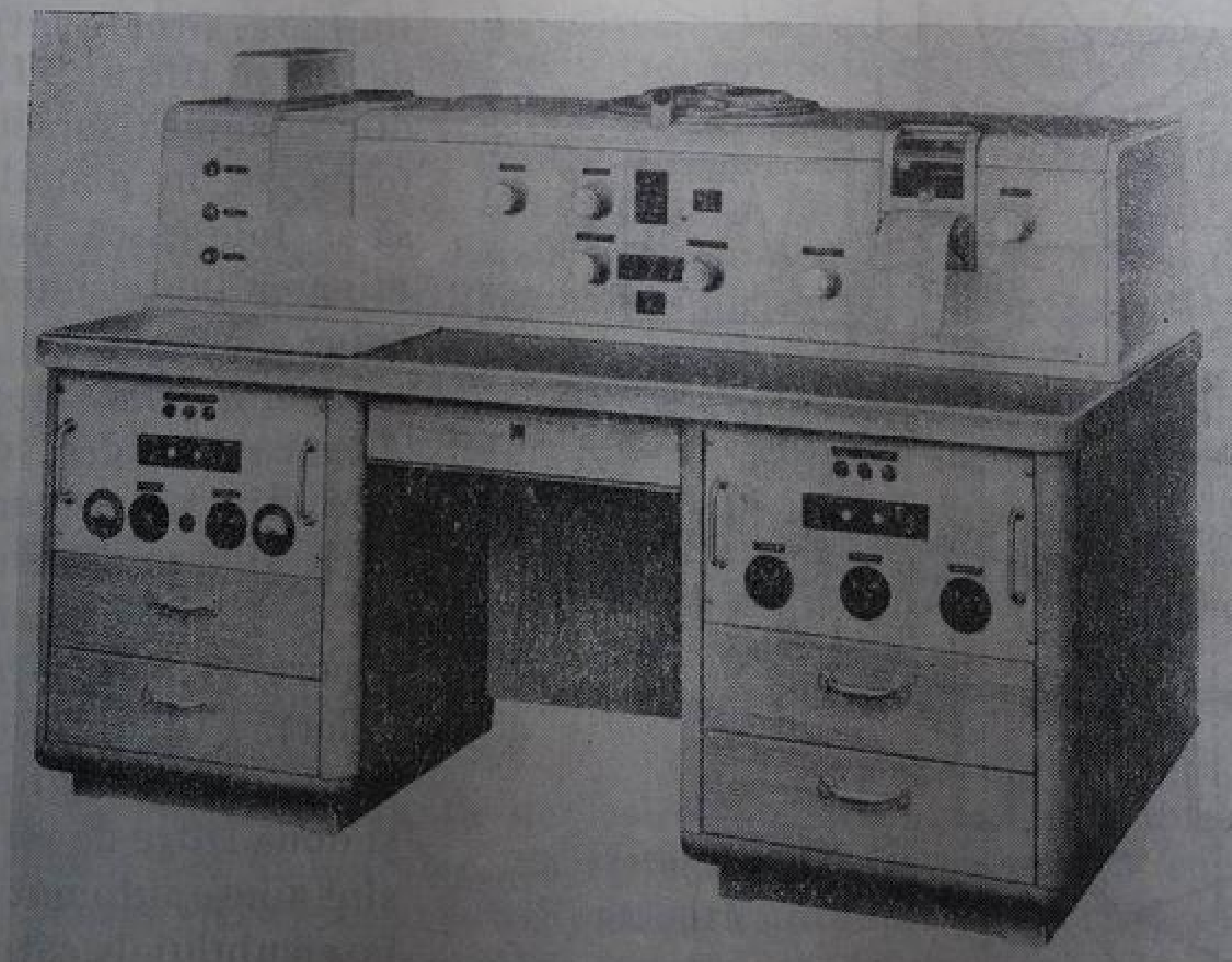


Fig. II.23. Spectrofotometrul automat UR 10 (Carl Zeiss — Jena).

prismă se redă în fig. II.24 schema spectrofotometrului automat UR-10 (Carl Zeiss-Jena) al cărui aspect exterior este dat în fig. II.23.

Radiațiile emise de sursa 1 — o vergea de silită — se reflectă pe suprafața oglinzilor plane 2a, 3a și 2b, 3b. Oglinzile 2a și 2b sînt așezate foarte aproape una de alta pentru a fi iluminate cît mai mult posibil de aceeași

zonă din suprafața sursei. Oglinzile concave 4a și 4b formează imaginea sursei în mărime naturală în planul central al cuvelor 5a (proba) și 5b (martorul). Oglinzile 6a și 6b suprapun cele două imagini în planul oglinzii rotative 8a (motor 8c) prin intermediul oglinzilor 7a, respectiv 7b și 8b. Aceste imagini se formează din nou, de data aceasta cu o frecvență de 10 Hz și mărite de două ori, pe fanta de intrare 13 a monocromatorului, prin oglinzile 9 și 10, filtrul de reflexie 11 și lentila din bromură de potasiu 12. O diafragmă dreptunghiulară de limitare, situată între oglinda 10 și filtrul 11, face ca din imaginea sursei care se formează în planul cuvelor să se folosească pentru iluminarea fantei numai o porțiune centrală ale cărei dimensiuni sînt 4×18 mm. Acestea sînt deci dimensiunile minime pe care trebuie să le aibă proba cu condiția de a fi bine centrată în suport (v. prepararea probelor). Filtrul 11 este constituit dintr-o oglindă plană și două filtre de reflexie care sînt aduse automat în dreptul fasciculului de către motorul 11a. Filtrele folosite reduc procentul de radiații difuze parazite (v. p. 129). Radiațiile parcurg, fie prin cuva

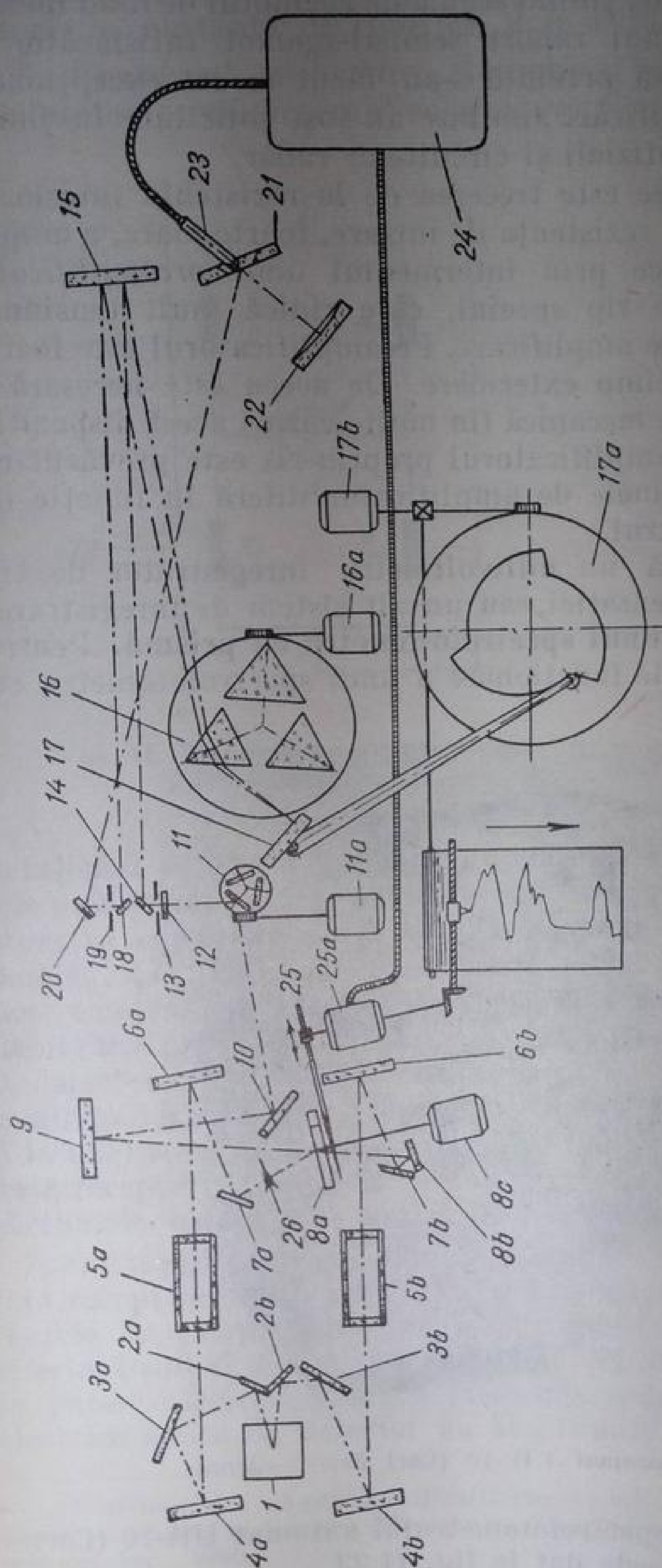


Fig. 11.24. Schema optico-mecanică a unui spectrofotometru UR 10.

probei, fie prin cuva de referință, drumuri egale reflectându-se într-un număr egal de oglinzi. Sistemul pentru formarea imaginii este astfel calculat, încît și deformările de imagine să fie egale și simetrice. Imaginea diafragmei de limitare este formată în planul de simetrie al prismei 16 cu ajutorul lentilei de bromură de potasiu 12, al oglinzii plane 14 și al oglinzii-colimator 15. Deformarea imaginii (v. p. 116) se corectează la lungimea de undă de 20μ . După reflectare în oglinda Littrow 17, radiațiile parcurg încă o dată prisma și revin, sub un alt unghi, la oglinda-colimator 15, care prin intermediul oglinzii 18 formează spectrul în planul fantei de ieșire 19. Radiațiile monocromatice care trec prin fantă cad pe oglinda plană 20, apoi pe oglinda 21 și, în cele din urmă, pe oglinda concavă 22. Această oglindă micșorează de 7,5 ori imaginea fantei de ieșire pe care o proiectează pe fereastra termocuplului 23, constituită dintr-o lentilă de bromură de potasiu situată într-o deschidere în centrul oglinzii 21. Lentila micșorează încă de două ori imaginea, astfel încît energia radiantă este puternic concentrată pe suprafața receptoare a termoelementului. În timpul înregistrării, oglinda Littrow este rotită astfel încît spectrul proiectat de oglinda 15 să treacă succesiv prin fața fantei de ieșire în ordinea crescîndă a numerelor de undă. Deoarece dispersia prisme nu este constantă, o rotire uniformă în timp a oglinzii Littrow ar duce la obținerea unei înregistrări neliniare a numerelor de undă. Pentru liniarizare, rotirea oglinzii este comandată — prin intermediul unei pîrghii — de către cama 17a al cărei profil imprimă oglinzii viteze unghiulare variabile în funcție de dispersia prisme. Cama de liniarizare are trei profile corespunzătoare celor trei prisme (KBr, NaCl și LiF) a căror schimbare se face automat de către motorul 16a, pus în funcțiune prin trei contacte aflate sub camă în dreptul fiecărei schimbări de profil. Motorul 17b acționează, prin intermediul unei cutii de viteză, rotirea camei pentru înregistrarea spectrului cu una din vitezele: 4, 12, 32, 50, 150 sau $400\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ și totodată — prin intermediul unei alte cutii de viteză — dispozitivul de deplasare (cu una din vitezele 4, 12, 32, 50, 150 sau $400\text{ mm}/100\text{ cm}^{-1}$) a hîrtiei înregistratoare. Diafragma 25, care egalează intensitatea celor două fascicule, este acționată de motorul 25a prin intermediul unui ambreiaj electromagnetic cu dublu sens dirijat de amplificatorul 24. Penița înregistratorului este cuplată cu diafragma 25; poziția sa arată, pe ordonată, transmisia probei în procente. Viteza de parcurgere a scării măsurată prin timpul necesar peniței pentru a parcurge ordonata de la un capăt, la altul, se numește răspunsul peniței și este reglabilă cu ajutorul unei cutii de viteze; se pot selecționa răspunsurile: 4, 12, 32, 50, 130 sau 400 s. Diafragma de corecție 26 poate atenua fasciculul probei în scopul stabilirii liniei de transmisie 100%.

Fanta de intrare și fanta de ieșire au deschiderile întotdeauna egale. În grupul mecanic al fantelor, un sistem de came cu profile corespunzătoare celor trei prisme (KBr, NaCl și LiF) asigură automat variația lărgimii fantelor, astfel încît de-a lungul întregului spectru să se mențină cît mai constantă puterea radiantă P_0 a fasciculelor neatenuate. Există trei astfel de came care permit utilizarea a trei programe de fantă. În regiunile spectrale în care bi-oxidul de carbon și vaporii de apă atmosferici absorb puternic nu este posibilă o echilibrare a pierderilor de energie. Pentru măsurări precise în aceste regiuni

este necesar să se înlocuiască aerul din aparat cu azot uscat. În acest scop se introduce azot în conductele speciale cu care este prevăzut aparatul. Spațiul cuprins între fanta de intrare și termoelement este menținut în permanență uscat, la o temperatură constantă de 35°C , cu ajutorul unei instalații de aer condiționat.

Sistemul care formează imaginea sursei în planul fantei de intrare a monocromatorului și care include dispozitivul de egalizare optică a intensității celor două fascicule constituie așa-numita *unitate fotometrică*. Precizia fotometrică depinde, în primul rând, de egalitatea din toate punctele de vedere a celor două fascicule și de liniaritatea diafragmei de egalizare optică. Drumurile optice corespunzătoare trebuie să fie deci egale și simetrice, implicând fiecare un număr egal de oglinzi. Folosirea aproape exclusivă a oglinzilor metalice se datorește faptului că acestea nu prezintă aberații cromatice, au o mare putere reflectantă (oglinzile de aluminiu reflectă circa 96 % din radiațiile incidente, iar cele de aur, până la 99 %) și o bună rezistență mecanică și chimică. Lentilele prezintă aberații cromatice; materialul din care sunt confecționate (KBr, CsBr etc.) este puternic higroscopic și are o slabă rezistență mecanică și chimică. Astfel de lentile se pot deforma în timp prin *curgere* la rece.

Egalitatea intensității celor două fascicule trebuie asigurată și prin folosirea, pe cât posibil, a aceleiași regiuni din suprafața sursei deoarece starea suprafeței radiante are un rol important în procesul de emisie și este posibil ca două regiuni învecinate să aibă puteri radiante diferite. Unii constructori

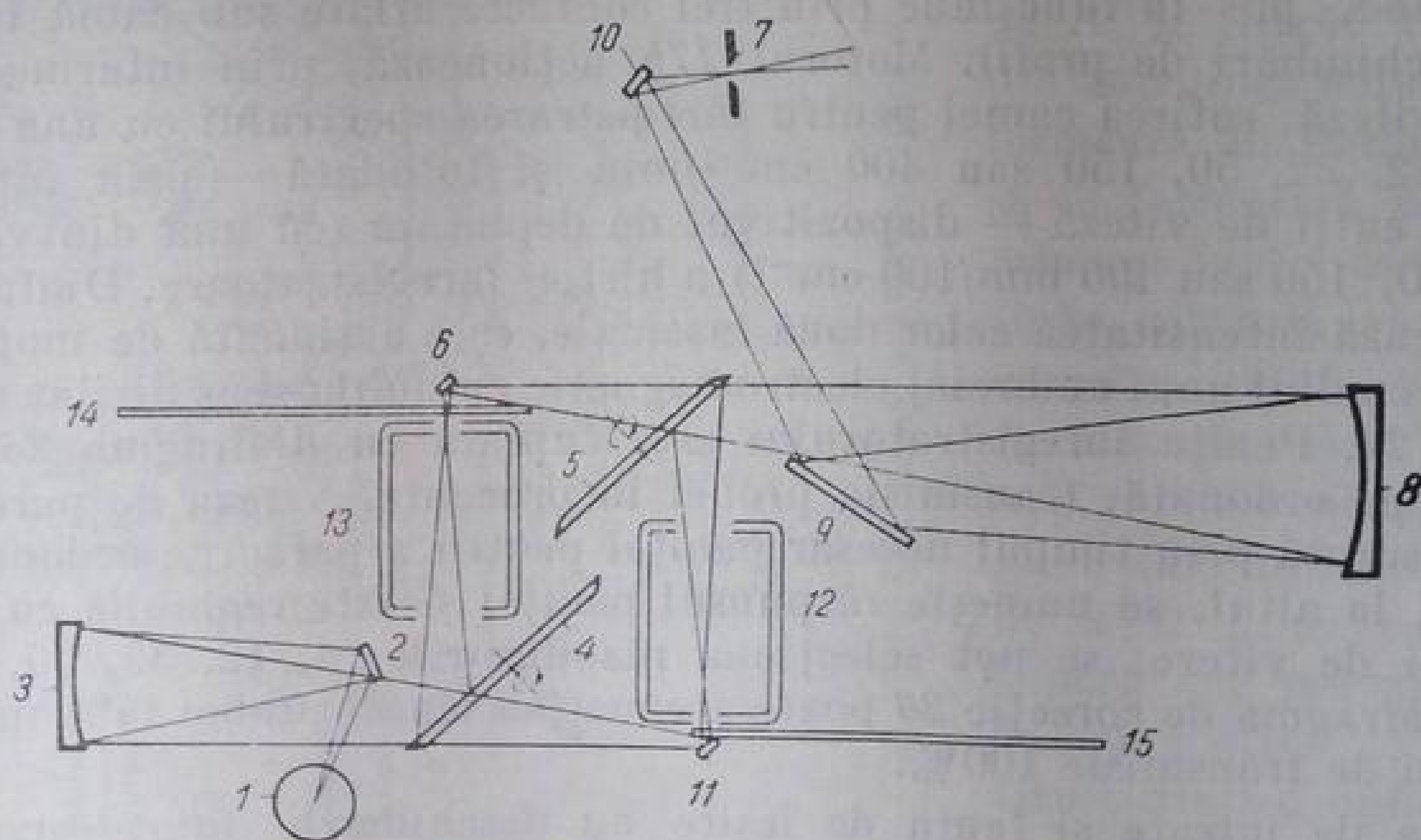


Fig. II. 25. Schema unei unități fotometrice total simetrice (Unicam SP 100, PYE Ltd, Cambridge).

de aparate utilizează o schemă de *unitate fotometrică total simetrică* în care elementele sistemului optic sunt astfel dispuse încât se folosește pentru formarea celor două fascicule o singură zonă din suprafața sursei. În fig. II.25 este redată schema unei unități fotometrice total simetrice. Fasciculul emis de

sursa 1 este reflectat de oglinda plană 2 și de oglinda concavă 3 în planul oglinzii-sector 4 (v. fig. II.3). Această oglindă este paralelă cu oglinda-sector 5 care se rotește cu aceeași frecvență, dar în opoziție de fază, astfel încât când fasciculul este reflectat de oglinda 4, trece prin cuva de referință 13, se reflectă în oglinda 6 și este lăsat să treacă prin sectorul liber al oglinzii rotative 5 spre fanta de intrare 7 a monocromatorului, prin intermediul oglinzilor 8, 9 și 10. În faza următoare, oglinda-sector 4 lasă să treacă razele

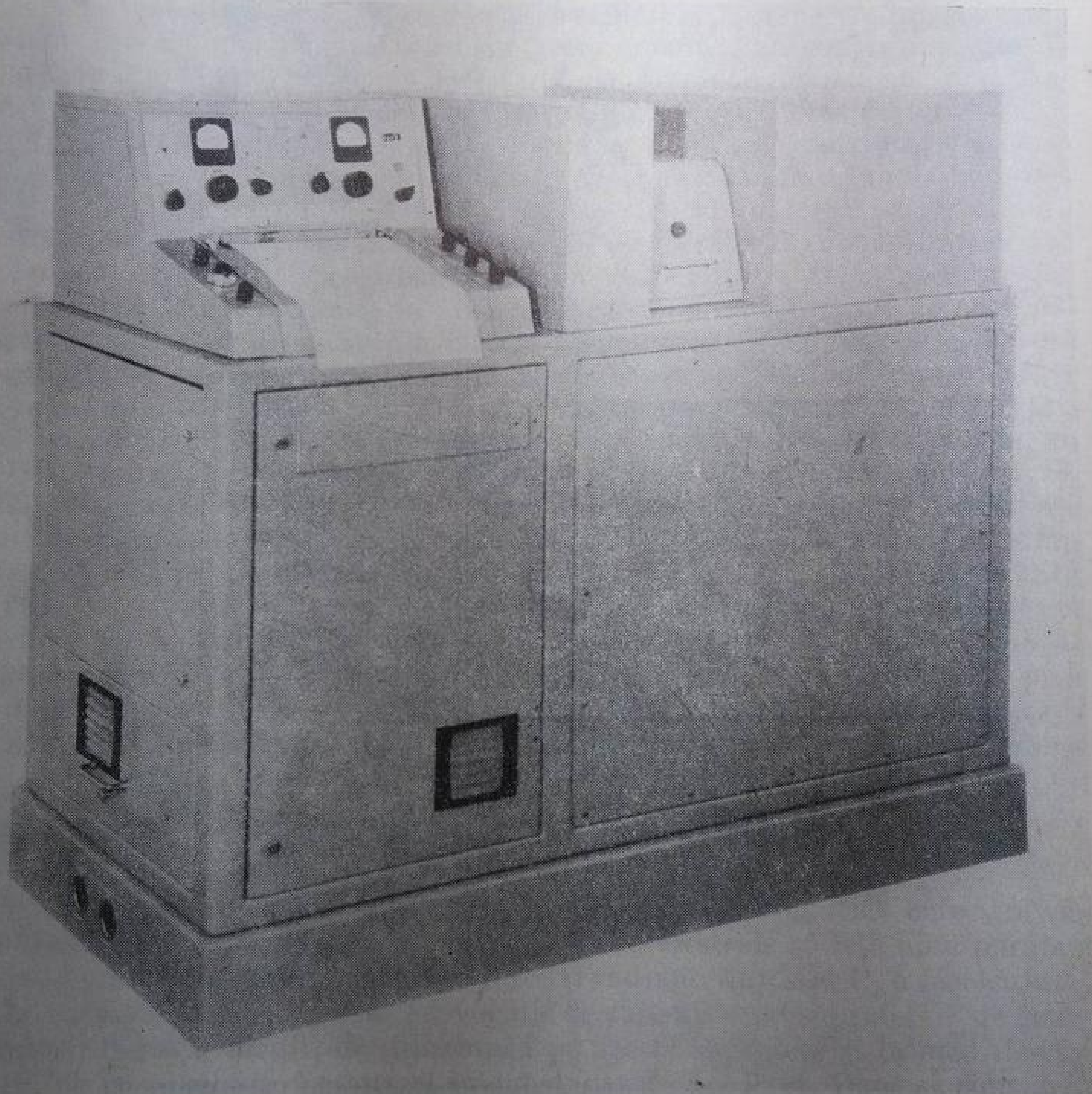


Fig. II. 26. Spectrofotometrul automat Cary-White 90.

care se reflectă în oglinda 11, trec prin cuva probei 12, apoi sînt trimise spre monocromator de sectorul reflectant 5, prin intermediul aceluiași oglinzi, 8, 9 și 10. Diafragma 14 este diafragma de măsură; diafragma de corecție 15 poate atenua fasciculul probei în scopul stabilirii liniei de transmisie 100%.

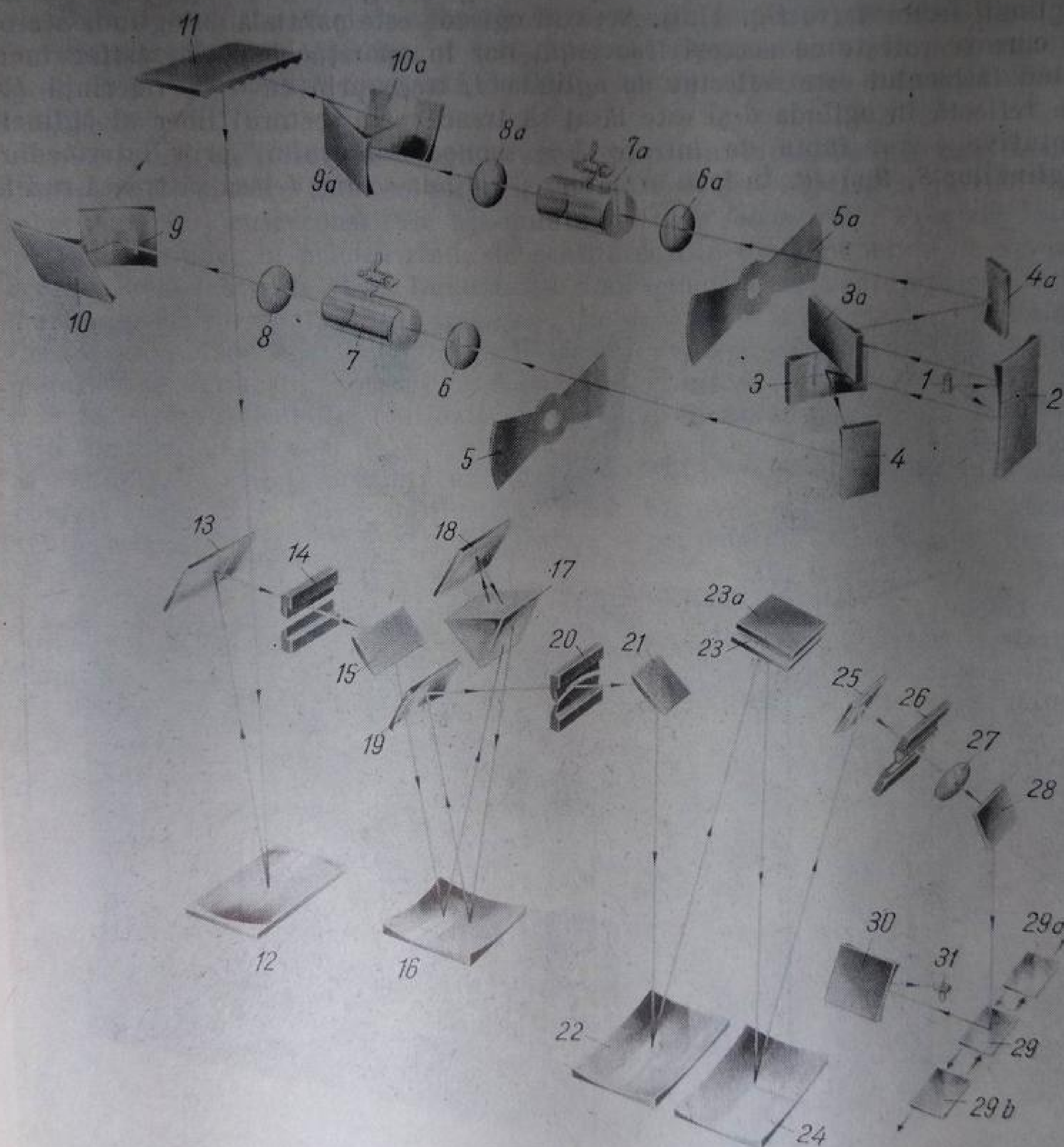


Fig. 11. 27. Schema optică a spectrofotometrului Cary-White 90.

Este evident că paralelismul și sincronizarea perfectă a oglinzilor-sector 4 și 5 sînt condiții deosebit de importante pentru realizarea unui înalt grad de precizie fotometrică.

f. **Schema unui spectrofotometru cu rețea.** Așa cum s-a arătat la descrierea rețelelor, monocromatorul cu rețea implică o dispersie preliminară prin

prismă sau utilizarea unor filtre pentru a evita suprapunerea spectrelor de diferite ordine (v. p. 124). În cele ce urmează se prezintă schema optică a spectrofotometrului Cary-White 90 (fig. II.26 și II.27). Radiațiile emise de lampa Nernst 1 sînt reflectate de colimatorul 2 pe suprafața oglinzilor cilindrice 3 și 3a care împart fasciculul în două și dirijează fiecare fascicul rezultat către oglinzile cilindrice 4, respectiv 4a. Acestea, la rîndul lor, reflectă razele către modulatoarele 5 și 5a care se rotesc cu $13\frac{1}{3}$ respectiv $26\frac{2}{3}$ rot/s. Fasciculele astfel modulate ies din compartimentul sursei prin ferestrele de bromură de potasiu 6 și 6a și trec prin cuva probei 7, respectiv prin cuva de referință 7a. Compartimentul cuvelor este separat de compartimentul de recombinare a fasciculelor prin ferestrele de bromură de potasiu 8 și 8a. Prin aceste ferestre, cele două fascicule ajung, prin intermediul oglinzilor sferice 9 și 10, respectiv 9a și 10a, la oglinda 11 a cărei configurație asigură recombinarea lor într-un singur fascicul. Acest fascicul este apoi îndreptat de oglinzile 12 și 13 spre fanta de intrare în monocromatorul 14. Prin fanta de intrare, fasciculul ajunge la compensatorul de aberații 15, apoi este reflectat de către colimatorul 16 spre prisma de bromură de potasiu 17 în care are loc dispersia. Radiațiile retrimise în prismă de către oglinda Littrow 18 sînt dispersate a doua oară și ajung din nou la colimatorul 16 care le reflectă spre compensatorul de aberații 19. De aici, fasciculul corectat trece mai departe prin fanta intermediară 20, este din nou corectat de compensatorul de aberații 21 și este dirijat apoi de către colimatorul 22 spre rețeaua 23 (sau 23a, în funcție de domeniu). Radiațiile dispersate de rețea ajung la colimatorul 24. Fasciculul paralel se reflectă în compensatorul de aberații 25. Radiațiile monocromatice selecționate prin fanta de ieșire 26 trec prin lentila de cîmp 27, se reflectă în oglinda plană 28, apoi cad pe una din suprafețele reflectante 29, 29a sau 29b (în funcție de domeniu). Oglinda sferică 30 condensează fasciculul pe suprafața receptoare a detectorului 31. Sistemul electronic al aparatului separă semnalele electrice corespunzătoare celor două fascicule, prin intermediul unor circuite oscilante acordate pe frecvențele de $13\frac{1}{3}$, respectiv $26\frac{2}{3}$ Hz, apoi înregistrează raportul P/P_0 (ratio-recording spectrophotometer).

4. Definiții și măsuri fotometrice. Legile absorbției

Se consideră un fascicul paralel de radiații monocromatice care traversează o substanță limitată la grosimea l de către ferestrele cu fețe plan-paralele ale unei cuve (v. fig. II.28). Slăbirea puterii radiante inițiale P_1 a fasciculului pînă la valoarea finală P_6 este provocată de reflexiile pe suprafețele de separare între diferitele medii, de difuziunea pe aceste suprafețe și în mediile respective, de absorbția în ferestre și în substanța de analizat. Dacă se consideră numai absorbția în substanța de analizat, raportul dintre puterea radiantă P transmisă de substanță și puterea radiantă incidentă P_0 se numește *transmisie* (T). În majoritatea măsurărilor spectrofotometrice se folosește transmisia procentuală: $\%T = 100 T = 100 P/P_0$. Raportul $(P_0 - P)/P_0$ se numește *absorbție* (Abs): $\%Abs = 100 Abs = 100 (P_0 - P)/P_0$; $Abs = 1 - T$ (v. și p. 107). Raportul P_0/P se numește *opacitate*.

a. Legea Lambert-Bouguer. Lambert și Bouguer au arătat că absorbția radiațiilor monocromatice într-o substanță omogenă, izotropă, depinde de lungimea de undă a radiației, de natura substanței și de grosimea l a stratului parcurs de radiații sub o incidență normală. Scăderea puterii radiante după parcurgerea unui strat de grosime infinit mică dl este proporțională cu puterea radiantă a fasciculului incident și cu grosimea dl a stratului parcurs:

$$-dP_0 = \alpha P_0 dl. \quad (\text{II.25})$$

Constanta de proporționalitate α se numește *coeficient de absorbție*; ea este o caracteristică a substanței, independentă de dimensiunile probei. Integrând expresia (II.25) în domeniul cuprins între limitele grosimii de strat zero (la care puterea radiantă este P_0) și l (la care puterea radiantă este P) se obține:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_0}{P_0} = -\alpha \int_0^l dl, \quad (\text{II.26})$$

de unde rezultă:

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \ln \frac{P_0}{P} = \ln \frac{1}{T} = \alpha l, \quad (\text{II.27})$$

sau

$$P = P_0 e^{-\alpha l}. \quad (\text{II.28})$$

Utilizând logaritmi zecimali, relația de mai sus devine:

$$P = P_0 10^{-\alpha' l} \quad (\text{II.29})$$

α' se numește *coeficient de extincție* ($\alpha' = 0,4343 \alpha$; $\alpha = 2,303 \alpha'$). Din relațiile (II.28) și (II.29) reiese că α , coeficientul de absorbție, respectiv α' , coeficientul de extincție, reprezintă inversul grosimii stratului l la care puterea radiantă scade la $1/e$ (circa 37%), respectiv $1/10$ din valoarea inițială P_0 . Exponentul $\alpha' l$ din ecuația (II.29) constituie absorbanta A , numită uneori *densitate optică* ($D. O.$), sau *extincție* (E):¹

¹ Termenul *extincție* este folosit în limba germană (*Extinktion*); termenul *densitate optică* este folosit în limbile franceză și — mai ales — engleză (*densité optique*, respectiv *optical density*). Denumirea de densitate optică a devenit din ce în ce mai puțin folosită deoarece prezintă o serie de dezavantaje: utilizarea a două cuvinte pentru reprezentarea unei singure mărimi, posibilitatea confuziei simbolului $O.D.$ cu un produs, în expresiile matematice, posibilitatea confuziei densității optice cu densitatea atunci când termenul respectiv este scris prescurtat D . Termenul *absorbantă* (*absorbance* în limbile franceză și engleză) este din ce în ce mai mult folosit și tinde să devină o denumire internațională standard deoarece, pe de o parte, rădăcina cuvintului caracterizează direct procesul fizic care are loc, iar pe de altă parte, sufixul său este conform unei convenții larg răspândite în care terminația — *anță* exprimă o proprietate a unui corp sau a unui instrument (de exemplu, inductanță, reluctanță, impedanță etc.).

$$A = D.O. = E = \alpha' l = \lg \frac{P_0}{P} = \lg \frac{1}{T}. \quad (\text{II.30})$$

b. Legea lui Beer. În anul 1852, Beer a arătat că absorbția depinde în cele din urmă de numărul de molecule care interacționează cu radiația electromagnetică. Coeficientul de absorbție α , respectiv coeficientul de extincție α' , este deci, suficient pentru deplina caracterizare a proprietăților absorbante ale substanței în stare solidă sau lichidă (în care numărul de molecule este constant), dar nu pentru soluții, amestecuri, sau gaze (în care numărul de molecule pe unitatea de volum poate varia în funcție de concentrația sau presiune relativă). În aceste cazuri este necesar să se stabilească relația dintre concentrația c a substanței de analizat și absorbția respectivă. Deoarece în condițiile menționate (radiații monocromatice, incidență normală, omogenitatea probei), numărul de molecule care provoacă absorbția radiațiilor depinde direct de concentrația (respectiv presiunea) substanței, se poate scrie:

$$\alpha = \beta c \quad (\text{II.31})$$

$$\alpha' = ac. \quad (\text{II.32})$$

Aceste două relații constituie legea lui Beer; β și a sînt *coeficientul de absorbție*, respectiv *coeficientul de extincție*, raportat la unitatea de concentrație. Coeficientul de extincție a se mai numește *absorbtivitate*.

Combinînd legea Lambert-Bouguer cu legea lui Beer se obține o expresie unică a ambelor legi:

$$A = \lg \frac{P_0}{P} = acl, \quad (\text{II.33})$$

cunoscută sub denumirea de *lege Lambert-Beer*¹.

Dacă se exprimă concentrația c în $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ și grosimea stratului l în cm, factorul a se notează cu ε și se numește *coeficient molar de extincție*². Dimensiunea lui ε este $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Coeficientul molar de extincție la o frecvență dată este o constantă caracteristică substanței, independentă de concentrație. Această constantă se mai numește *absorbanță (extincție) specifică*, deoarece valoarea sa este valoarea absorbanței (extincției) raportată la unitate de concentrație și de grosime de strat³.

Legea lui Beer nu este universal valabilă. Ea este aplicabilă, în general, în cazul soluțiilor foarte diluate. Creșterea concentrației poate duce la interacțiuni sau asociații moleculare de diferite feluri (între moleculele substanței

¹ De fapt, formularea legii Lambert-Beer (II.33) are la bază contribuția lui Bouguer, Lambert, Bunsen, Roscoe și Beer. Deoarece în marea majoritate a aplicațiilor spectroscopiei în chimie interesează dependența absorbției de concentrație, tendința generală este de a se da acestei legi denumirea simplă: *legea lui Beer*.

² Utilizarea simbolului k pentru absorbtivitate nu este recomandabilă, în primul rînd din cauza posibilității de confuzie cu constanta lui Boltzmann; pe de altă parte, simbolul a este mult mai sugestiv. În orice caz, dacă absorbtivitatea se exprimă în $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, simbolul utilizat este ε , iar termenul respectiv, coeficient molar de extincție. Utilizarea simbolului x pentru grosimea stratului este criticată din cauza semnificației bine stabilite a acestui simbol în matematică. Utilizarea literei l este criticată pentru motivul că la mașina de scris litera l și cifra 1 au același semn.

³ În literatura de specialitate se mai întilnesc următorii termeni: *absorbție specifică*, *indice de absorbanță*, *coeficient Bunsen*.

sau între acestea și moleculele dizolvantului) care fac ca ϵ să devină o funcție dependentă de concentrație. Abaterile de la legea lui Beer se mai datoresc faptului că radiațiile izolate de monocromator nu pot fi strict monocromatice datorită, pe de o parte, lărgimii finite a fantelor monocromatorului, iar pe de altă parte, radiațiilor difuze parazite (v. p. 126). Din această cauză exactitatea cu care se determină coeficientul de extincție depinde și de lățimea fantelor monocromatorului (v. forma și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu, la p. 143).

5. Reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii.

Reprezentarea grafică a unei caracteristici spectrale a unei substanțe în funcție de frecvența sau de lungimea de undă a radiațiilor cu care interacționează poartă denumirea generală de *spectru*. Natura măsurărilor și domeniul în care acestea au fost efectuate sînt precizate prin termeni specifici. De exemplu, spectrul obținut prin măsurarea emisiei unei substanțe la lungimi de undă succesive între 400 și 760 m μ se numește *spectru de emisie în vizibil* al acelei substanțe; spectrul obținut prin măsurarea absorbției unei substanțe la lungimi de undă succesive în domeniul ultraviolet se numește *spectru de*

absorbție în ultraviolet al acelei substanțe. În mod similar se pot defini *spectrele de reflexie*. Deoarece în aplicațiile spectroscopiei moleculare în chimia organică se efectuează, în majoritatea cazurilor, măsurări de absorbție, rezultatele acestor măsurări sînt prezentate sub denumirea simplificată de *spectru în ultraviolet*, în vizibil sau în infraroșu, sau simplu, *spectrul ultraviolet*, *vizibil* sau *infraroșu* al substanței respective.

În cele ce urmează se face o scurtă descriere a diferitelor forme de prezentare grafică a spectrelor de absorbție în infraroșu (a spectrelor infraroșii) ale unei substanțe (v. fig. II.29).

Abscisa poate să reprezinte lungimea de undă λ , frecvența ν'

sau numărul de undă ν . Unitatea de lungime de undă folosită exclusiv este micronul μ . Pentru frecvență se utilizează unitatea Hertz (Hz) sau fresnel (f); $1 \text{ f} = 10^{12} \text{ Hz}$. Pentru numărul de undă se utilizează unitatea cm^{-1} .

Ordonata poate să reprezinte transmisia sau absorbția (în procente), absorbanta (extincția, densitatea optică), coeficientul molar de extincție ϵ (în $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), sau $\lg \epsilon$.

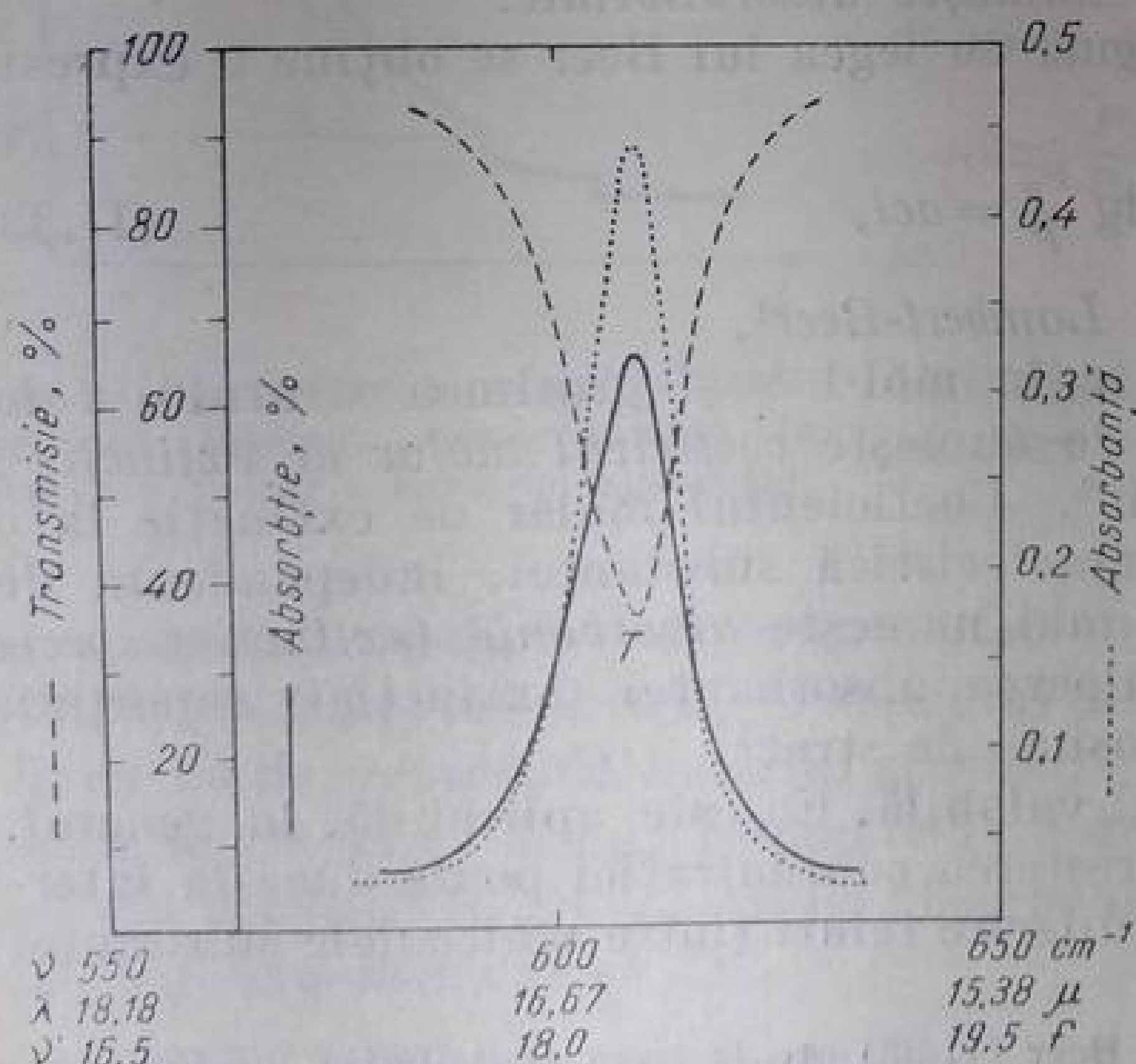


Fig. II. 29. Reprezentarea grafică a unei benzi de absorbție cu diferite scări pe ordonată și abscisă.

Datorită unor considerente de ordin tehnic (se obține mai ușor o scară liniară a lungimilor de undă decât a numerelor de undă), multe aparate înregistrează pe abscisă o scară liniară a lungimilor de undă. De aceea, în majoritatea publicațiilor mai vechi poziția benzilor în spectru este determinată prin lungimea de undă la care se produce absorbția maximă. Perfecționarea mijloacelor tehnice a făcut posibilă utilizarea scării liniare a numerelor de undă care este preferată datorită faptului că numărul de undă este o mărime proporțională cu frecvența, deci cu energia. Aceasta permite, pe de o parte, obținerea unor date directe referitoare la energia de vibrație sau de rotație moleculară, deci la structura moleculară; pe de altă parte, forma benzilor înregistrate este simetrică (ceea ce nu se realizează în cazul prezentării scării liniare a lungimilor de undă).

Din motivele arătate la p. 20, scara liniară a frecvențelor este foarte rar folosită în spectroscopia în infraroșu.

În ceea ce privește ordonata, este evident preferabilă o reprezentare a absorbției (extincției), ca mărime care exprimă într-o formă mai directă

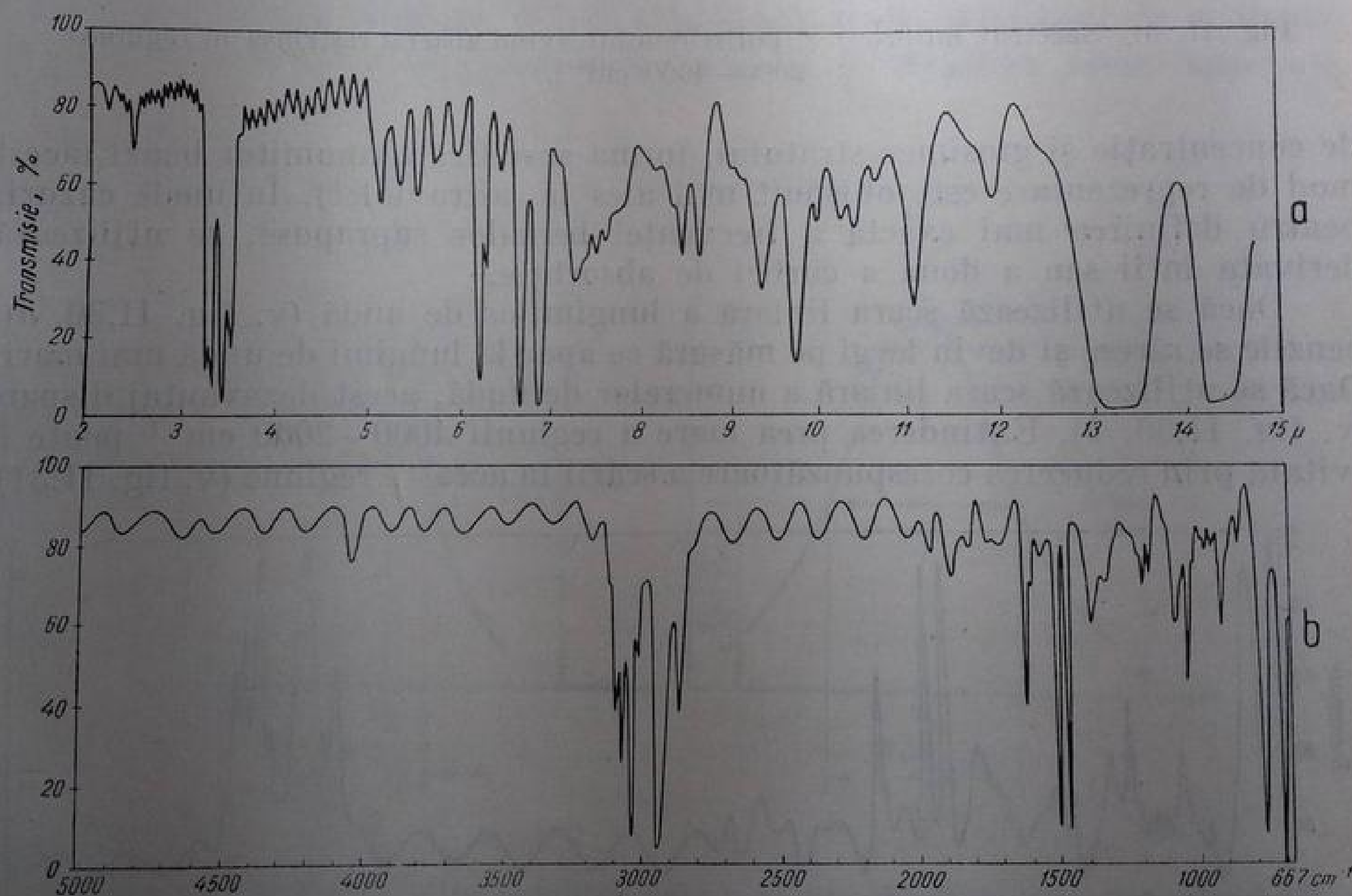


Fig. II.30. Spectrul infraroșu al unui film de polistiren:

a — cu scara liniară a lungimilor de undă; *b* — cu scara liniară a numerelor de undă.

interacțiunea specifică a substanței cu radiația electromagnetică. De asemenea, și în acest caz, considerente de ordin tehnic au făcut să fie mai mult utilizată scara de transmisie sau absorbție procentuală (mai ușor accesibilă din punct de vedere constructiv). În ultimul timp, dificultățile înregistrărilor logaritmice au fost înlăturate, astfel încât reprezentarea absorbției pe ordonată

este din ce în ce mai larg răspîndită. Coeficientul molar de extincție ϵ se utilizează, în unele reprezentări grafice, pentru compararea absorbției soluțiilor pe baza concentrației molare. Uneori se utilizează logaritmul acestui coeficient ($\lg \epsilon$) în scopul de a include în același grafic benzi care prezintă diferențe mari de absorbantă sau în scopul de a se prezenta independent

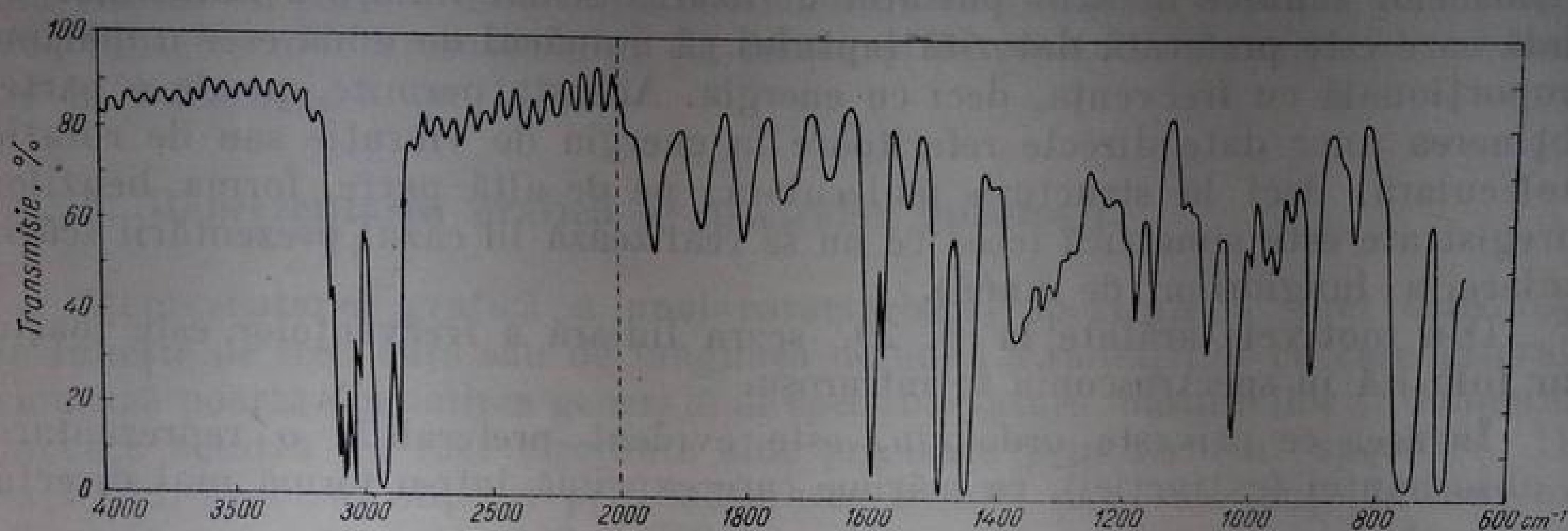


Fig. II. 31. Spectrul infraroșu al polistirenului avînd abscisa restrînsă în regiunea 2000—4000 cm^{-1} .

de concentrație și grosimea stratului, forma specifică a anumitor benzi (acest mod de reprezentare este obișnuit mai ales în ultraviolet). În unele cazuri, pentru definirea mai exactă a frecvenței benzilor suprapuse, se utilizează derivata întîi sau a doua a curbei de absorbție.

Dacă se utilizează scara liniară a lungimilor de undă (v. fig. II.30, *a*), benzile se răresc și devin largi pe măsură ce apar la lungimi de undă mai mari. Dacă se utilizează scara liniară a numerelor de undă, acest dezavantaj dispăre (v. fig. II.30, *b*). Extinderea prea mare a regiunii 4000—2000 cm^{-1} poate fi evitată prin reducerea corespunzătoare a scării în această regiune (v. fig. II.31).

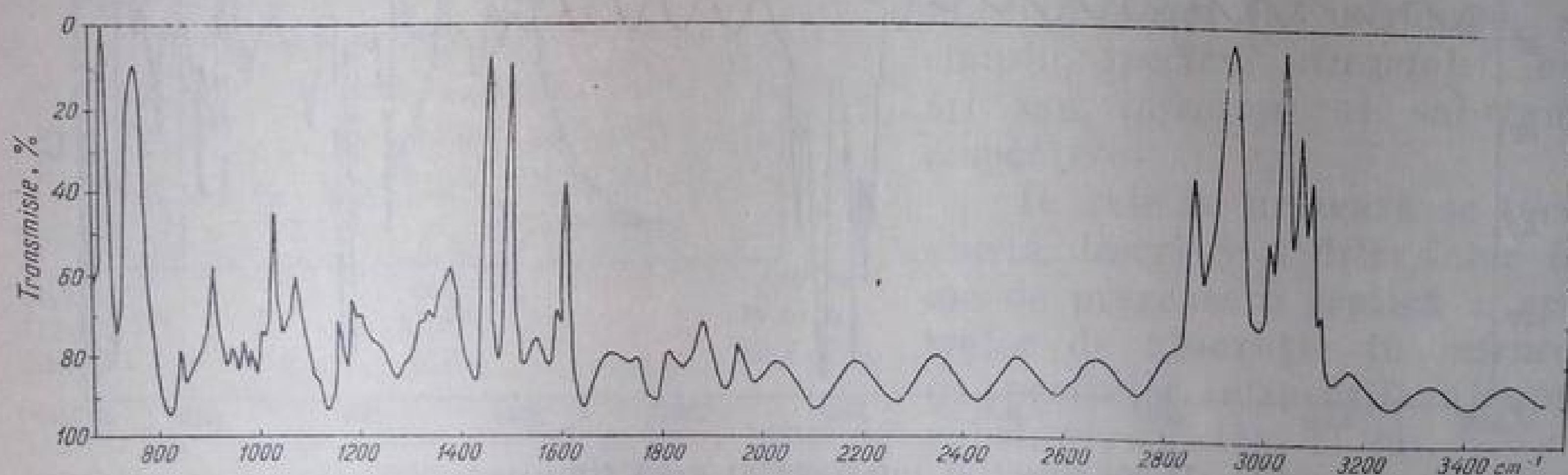


Fig. II. 32. Spectrul infraroșu al polistirenului înregistrat cu prisma de NaCl (667—2000 cm^{-1}) și LiF (2000—3600 cm^{-1}).

Reprezentarea abscisei în ordinea descrescîndă a numerelor de undă (v. fig. II.30, *b* și II.31) a fost probabil impusă de tradiția reprezentării spectrelor în ordinea crescîndă a lungimilor de undă; ordinea crescîndă a numerelor de undă este totuși mai firească (v. fig. II.32). Pe de altă parte este puțin

firească reprezentarea maximelor de absorbție ca „minime” de transmisie (fig. II.30 și II.31); este adevărat că ceea ce se măsoară de obicei este *transmisia procentuală*, dar deoarece fenomenul care interesează este absorbția radiațiilor în substanță, este mai logic să se inverseze ordonata pentru ca benzile de absorbție să apară ca maxime. În felul acesta reprezentarea grafică a spectrului este mult mai sugestivă (v. fig. II.32). Din motivele arătate, în această lucrare, spectrele se prezintă ca în fig. II.32.

6. Forma și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu

Descrierea precisă a unei benzi de absorbție se face reprezentând coeficientul molar de extincție ϵ în funcție de numărul de undă (v. fig. II.33,a). Lărgimea benzii este caracterizată prin intervalul de numere de undă $\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1}) acoperit de bandă la nivelul de intensitate $1/2 \epsilon_{\nu_{max}}$. Mărimea $\Delta\nu_{1/2}$ se numește *semilărgimea (reală) a benzii*. Din cauza lărgimii finite a fantelor, forma observată a benzii este diferită de forma reală: semilărgimea aparentă $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$ crește în timp ce $\epsilon_{\nu_{max}}^{(a)}$ scade pe măsură ce lărgimea fantei spectrale

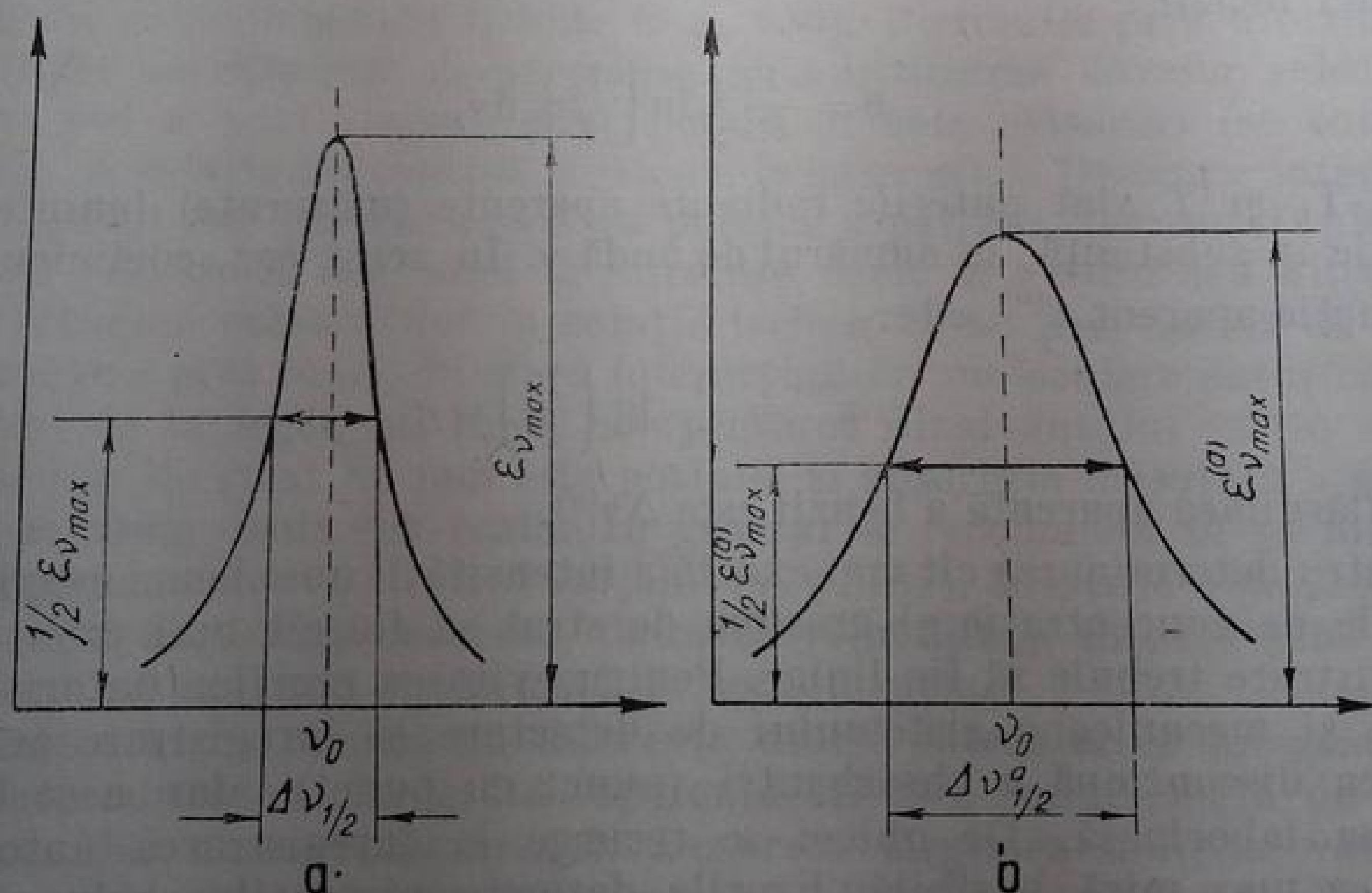


Fig. II. 33. Forma și intensitatea unei benzi de absorbție în infraroșu:
a — forma reală; b — forma aparentă, determinată de lărgimea finită a fantelor.

crește (v. fig. II.33,b). Coeficientul molar de extincție maxim $\epsilon_{\nu_{max}}$ este o mărime foarte utilă pentru caracterizarea intensității unei benzi. În infraroșu benzile de absorbție ale compuşilor organici au valori $\epsilon_{\nu_{max}}$ cuprinse între 1 și 1500. În unele cazuri se utilizează în reprezentările grafice logaritmul coeficientului molar de extincție (v. p. 140).

De o importanță teoretică deosebită este *intensitatea integrată* A a benzilor de absorbție. Prin aceasta se înțelege suprafața acoperită de banda de absorbție. Dacă se consideră valabilă legea lui Beer: $\ln(P_0/P) = \beta cl$ (cu alte cuvinte, dacă se consideră că radiațiile sînt monocromatice și absorbția depinde numai de numărul de molecule care o provoacă) *intensitatea integrată absolută* a benzii este dată de relația:

$$A = \int \beta \cdot d\nu = \frac{1}{cl} \int \ln \frac{P_0}{P} \cdot d\nu. \quad (\text{II.34})$$

Integrarea ar trebui să se facă de la $-\infty$ la $+\infty$, dar limitele acestea sînt restrînse în funcție de gradul de suprapunere a benzilor. Dacă se dă concentrația c în $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ și grosimea stratului l în cm , dimensiunea intensității integrate absolute A este $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$. Unitatea practică de intensitate este $1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$. Uneori concentrația se exprimă în molecule/cm^3 , iar frecvența în hertzi. În acest caz, dimensiunea intensității integrate este $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, iar unitatea practică, $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dacă în loc de frecvență se utilizează lungimea de undă λ în cm , dimensiunea intensității integrate este $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Deoarece condițiile legii lui Beer nu pot fi îndeplinite (din cauza lățimii finite a fantelor) se poate obține practic numai *intensitatea integrată aparentă* B a unei benzi:

$$B = \frac{1}{cl} \int \ln \left(\frac{T_0}{T} \right)_{\nu} d\nu, \quad (\text{II.35})$$

în care T_0 și T sînt puterile radiante aparente (măsurate) înainte și după absorbție în substanță, la numărul de undă ν . În acest caz, coeficientul molar de extincție aparent $\varepsilon^{(a)}$ este:

$$\varepsilon^{(a)} = \frac{1}{cl} \lg \left(\frac{T_0}{T} \right)_{\nu}, \quad (\text{II.36})$$

iar semilărgimea aparentă a benzii este $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$.

Pentru determinarea cît mai exactă a intensității unei benzi este important ca erorile de concentrație și grosime de strat să fie cît mai mici. Sistemul de înregistrare trebuie să fie liniar. Pentru evitarea erorilor datorite inerției electrice și mecanice a sistemului de detectare și înregistrare ar fi ideală măsurarea discontinuă a absorbției (punct cu punct), dar această metodă ar fi prea laborioasă. De obicei se recurge la înregistrarea automată, cu viteza cea mai mică posibilă. Erorile datorite pierderilor prin reflexie pe suprafețele de incidență și emergență ale cuvelor se pot evita folosind cuve selecționate în perechi sau, mai bine, folosind aceeași cuvă atît pentru determinarea lui P_0 (cuvă cu dizolvant) cît și pentru determinarea lui P (cuvă cu soluție). Reflexiile pe suprafețele de separare între ferestre și lichid depind de indicii de refracție ai celor două medii. Frațiunea X de energie reflectată este cu atît mai mare cu cît diferența dintre indicii de refracție n_1 și n_2 ai celor două medii, este mai mare:

$$X = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2. \quad (\text{II.37}).$$

Fracțiunea totală de energie P_r/P_i pierdută prin cele două reflexii care au loc pe suprafețele de separare ale lichidului este dată de relația:

$$P_r/P_i = 2X - X^2, \quad (\text{II.38})$$

X fiind foarte mic, termenul al doilea din (II.38) poate fi neglijat:

$$\frac{P_r}{P_i} = 2 \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2.$$

De exemplu, dacă se măsoară un lichid cu indicele de refracție $n=1$ într-o cuvă cu ferestre de clorură de sodiu cu $n=1,5$ (indicele de refracție al clorurii de sodiu este 1,4717 la 770 cm^{-1} și 1,5245 la 3392 cm^{-1}) se pierde prin reflexie 8% din energia incidentă pe suprafața de separare; dacă lichidul are un indice de refracție egal cu 1,2 pierderea este de numai 2,46%. Cu excepția regiunilor în care absorb puternic, dizolvanții uzuali folosiți în infraroșu au indici de refracție cuprinși între 1,2 și 1,5. La folosirea acestor dizolvanți pierderile de energie prin reflexie nu depășesc 2,5%, iar pierderile diferențiale datorite diferenței de indice de refracție dintre soluție și dizolvent pot fi neglijate. Pierderile pot deveni mai mari când se măsoară lichide pure. În aceste cazuri, singura compensare recomandabilă este cea efectuată cu ajutorul unei alte ferestre avînd grosimea egală cu suma grosimilor celor două ferestre ale cuvei (v. descrierea cuvelor pentru lichide la p. 156). Pierderile prin difuziune pot fi compensate satisfăcător de asemenea prin utilizarea cuvelor selecționate în perechi sau a unei singure cuve pentru ambele măsurări (se consideră, bineînțeles, că soluția nu conține particule în suspensie). Deoarece intensitatea luminii difuzate este proporțională cu puterea a patra a frecvenței, pierderile de acest fel sînt mult mai mici la infraroșu decît în vizibil sau ultraviolet.

La efectuarea măsurărilor în soluție trebuie să se țină seamă că la concentrații molare prea mari, în afara interacțiunilor moleculare datorită cărora apar abateri de la legea lui Beer, compensarea dizolventului într-o cuvă cu aceeași grosime de strat nu mai este posibilă și absorbția măsurată a substanței este mai mică decît cea reală. În general se recomandă să se folosească pentru compensare o cuvă cu strat variabil (v. p. 167). Soluțiile trebuie manipulate cu atenție deosebită deoarece, datorită volatilității dizolvanților uzuali, pot interveni cu ușurință modificări de concentrație.

Din cele arătate rezultă că diferența dintre intensitatea integrată absolută A și intensitatea integrată aparentă B este condiționată de lățimea finită a fantelor monocromatorului. Deoarece lărgimea fantelor variază de la un aparat la altul, intensitățile aparente B măsurate cu diferite aparate nu pot fi direct comparate. Este deci necesar să se găsească relațiile dintre mărimile aparente T și cele reale P cu ajutorul funcției fantei $\rho(\nu_0, \nu)$ respectiv al lărgimii fantei spectrale s (v. p. 127). Aceste relații și metodele utilizate pentru calculul intensităților absolute sînt descrise în lucrările citate în bibliografie la p. 182. Este important de reținut faptul că valorile măsurate ale semilărgimii benzii $\Delta\nu_{1/2}^a$ și ale absorbantei maxime $\lg(T_0/T)_{\nu_{max}}$ se apropie de cele ideale atunci cînd lărgimea fantei spectrale $s = \frac{1}{5} \cdot \Delta\nu_{1/2}$. Pentru $s = \frac{1}{2} \cdot \Delta\nu_{1/2}$ erorile sînt de circa 20%, astfel încît semilărgimea reală a benzii și absorbanta maximă reală nu pot fi determinate, fără corecții,

din absorbanta maximă aparentă. Dacă se utilizează însă intensitatea integrată (suprafața benzii) erorile nu depășesc 5%. Semilărgimea benzilor de absorbție ale lichidelor și soluțiilor este de $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$. Pentru îndeplinirea condiției menționate ($s=1/5 \cdot \Delta\nu_{1/2}$) sînt necesare deci lărgimi de fantă spectrală mai mici decît $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$. Foarte puține aparate cu prismă îndeplinesc această condiție. În schimb, această performanță este comună la aparatele cu rețea.

7. Caracteristicile spectrofotometrelor în infraroșu

Numărul mereu crescînd și diversitatea aparatelor moderne de spectrofotometrie în infraroșu pe care le produce industria ridică problema alegerii aparatului, potrivit scopurilor laboratorului respectiv. O serie de factori importanți de ordin tehnic și economic stau la baza acestei alegeri. Pentru interpretarea specificațiilor date de producători se dau în continuare unele definiții și indicații și se discută pe scurt semnificația specificațiilor menționate.

a. Domeniul de înregistrare. Domeniul de înregistrare al unui aparat este definit de limitele regiunii spectrale (date în unități de număr de undă sau lungime de undă) în care se poate obține spectrul unei substanțe. Factorul care determină aceste limite îl constituie calitățile optice (*transmisia și puterea de rezoluție*) ale elementului de dispersie. În tabela II.1 (p. 119) se dau limitele spectrale de utilizare a diferitelor materiale pentru prisme. Aparatele ieftine, accesibile oricărui laborator de chimie organică, sînt dotate de obicei cu o singură prismă de NaCl care acoperă domeniul de $2\text{--}15\text{ }\mu$ ($5000\text{--}667\text{ cm}^{-1}$). Aparatele cu performanțe ridicate sînt prevăzute cu seturi de mai multe prisme sau rețele de difracție care se pot schimba automat; astfel de aparate acoperă diferite regiuni spectrale cuprinse între $0,83$ și $40\text{ }\mu$ ($12\,000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$). Aparatele de înaltă performanță pot acoperi domenii mai întinse, de exemplu de la 1 pînă la $200\text{ }\mu$ ($10\,000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$), prin utilizarea prismelor de LiF, CaF_2 , NaCl, KBr, CsBr, CsJ, KRS-5 și diferite rețele de difracție.

b. Rezoluția. Datorită faptului că nu există un criteriu unic de apreciere a separării benzilor învecinate nu se poate da o definiție unică a rezoluției practice. De exemplu, se pot considera rezolvate benzile de la $1299,58$ și $1299,77\text{ cm}^{-1}$ din fig. II.34? După criteriul lui Rayleigh nu, deoarece scăderea intensității între cele două maxime este mai mică decît 19% (v. p. 122). Totuși, fiecare dintre cele două benzi poate fi deosebită. Dacă se admite că cele două benzi sînt separate, pentru caracterizarea acestei separări se pot utiliza doi termeni: *rezoluția*, dată de distanța ($0,19\text{ cm}^{-1}$) dintre cele două maxime, sau *puterea de rezoluție* dată de valoarea raportului $\lambda/\Delta\lambda$. Primul termen este mai frecvent utilizat în specificația aparatelor moderne. Aparatele de înaltă rezoluție separă benzi ale căror maxime sînt situate la o distanță mai mică decît 1 cm^{-1} , în întregul domeniu spectral pe care îl acoperă. O rezoluție medie de $1\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ (în funcție de domeniu) este satisfăcătoare pentru lucrările curente ale unui laborator de chimie organică. Uneori se dă rezoluția la un singur număr de undă, de exemplu: $1,5\text{ cm}^{-1}$ la 3000 cm^{-1}

sau la două numere de undă, de exemplu: 2 cm^{-1} la 1000 cm^{-1} și 5 cm^{-1} la 3000 cm^{-1} . Extrapolarea rezoluției de-a lungul întregii regiuni este mai ușoară în cazul rețelelor de difracție, deoarece rezoluția aparatelor cu rețea variază mult mai puțin decât rezoluția aparatelor cu prismă. În unele cazuri se ia drept criteriu de rezoluție aspectul unei benzi laterale din spectrul unei substanțe etalon în condițiile standard de înregistrare. De exemplu, rezoluția unui aparat cu prismă de NaCl se referă la înălțimea benzilor laterale de la 2851 și 2921 cm^{-1} din spectrul unui film solid de polistiren (fig. II.35). Acest criteriu este justificat de faptul că în regiunea 3μ lărgimea fantelor unui aparat cu prismă de NaCl este relativ mică și în consecință înălțimea benzilor respective este sensibil dependentă de o serie de alți factori instrumentali. În fig. II.36 este redat același spectru, înregistrat cu același aparat, prevăzut cu o prismă de LiF. Înălțimea benzii de la 3106 cm^{-1} este deseori folosită ca un indiciu de rezoluție în condițiile înregistrărilor rapide cu aparate prevăzute cu rețea de difracție.

Criterii de o exigență mult mai mare se folosesc pentru aprecierea puterii de separare a aparatelor de înaltă rezoluție. Substanțele etalon sînt, în aceste cazuri, gaze sau vapori. De exemplu se utilizează banda cu structură fină a amoniacului din regiunea 967 cm^{-1} . Prima „linie” rezolvată este la $0,24\text{ cm}^{-1}$ de cea învecinată, iar aceasta se află la $0,39\text{ cm}^{-1}$ de linia următoare. Uneori

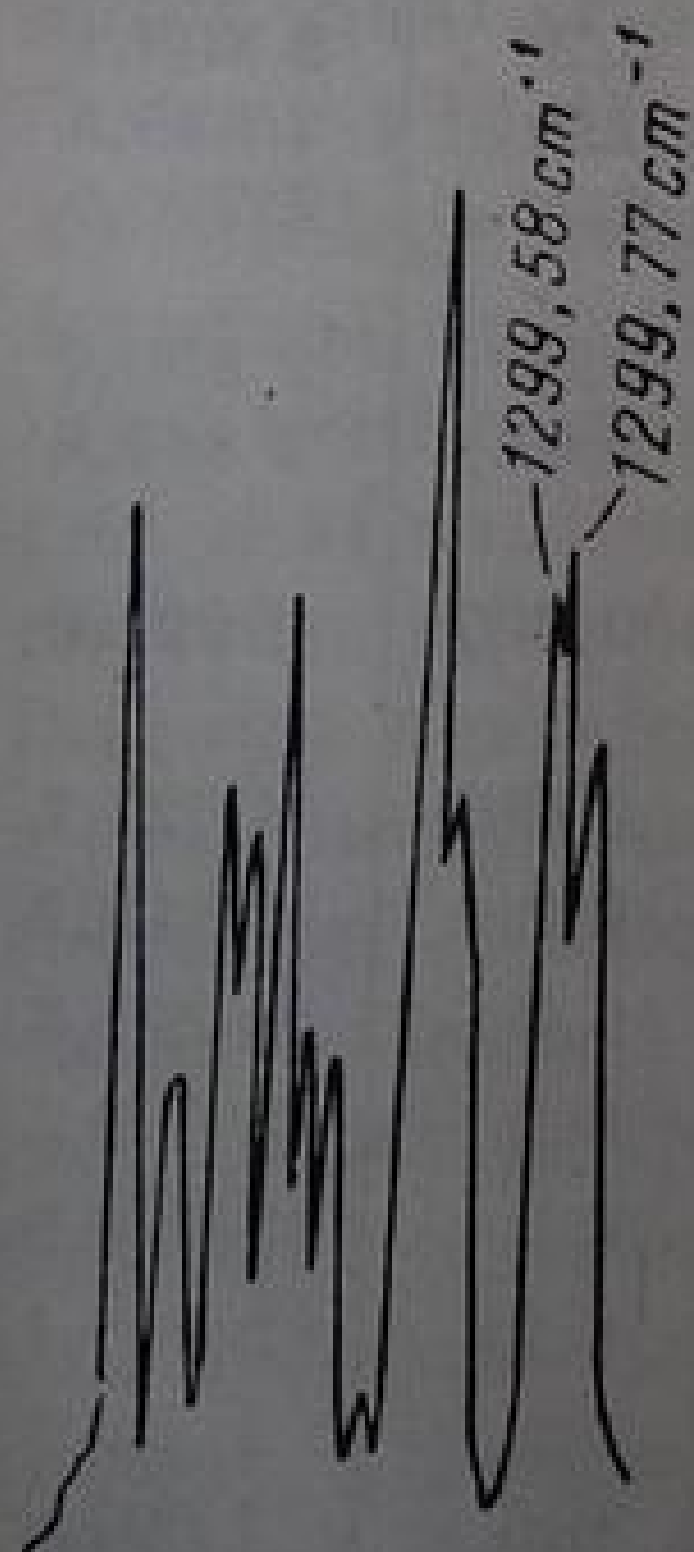


Fig. II. 34. Separarea benzilor (v. textul).

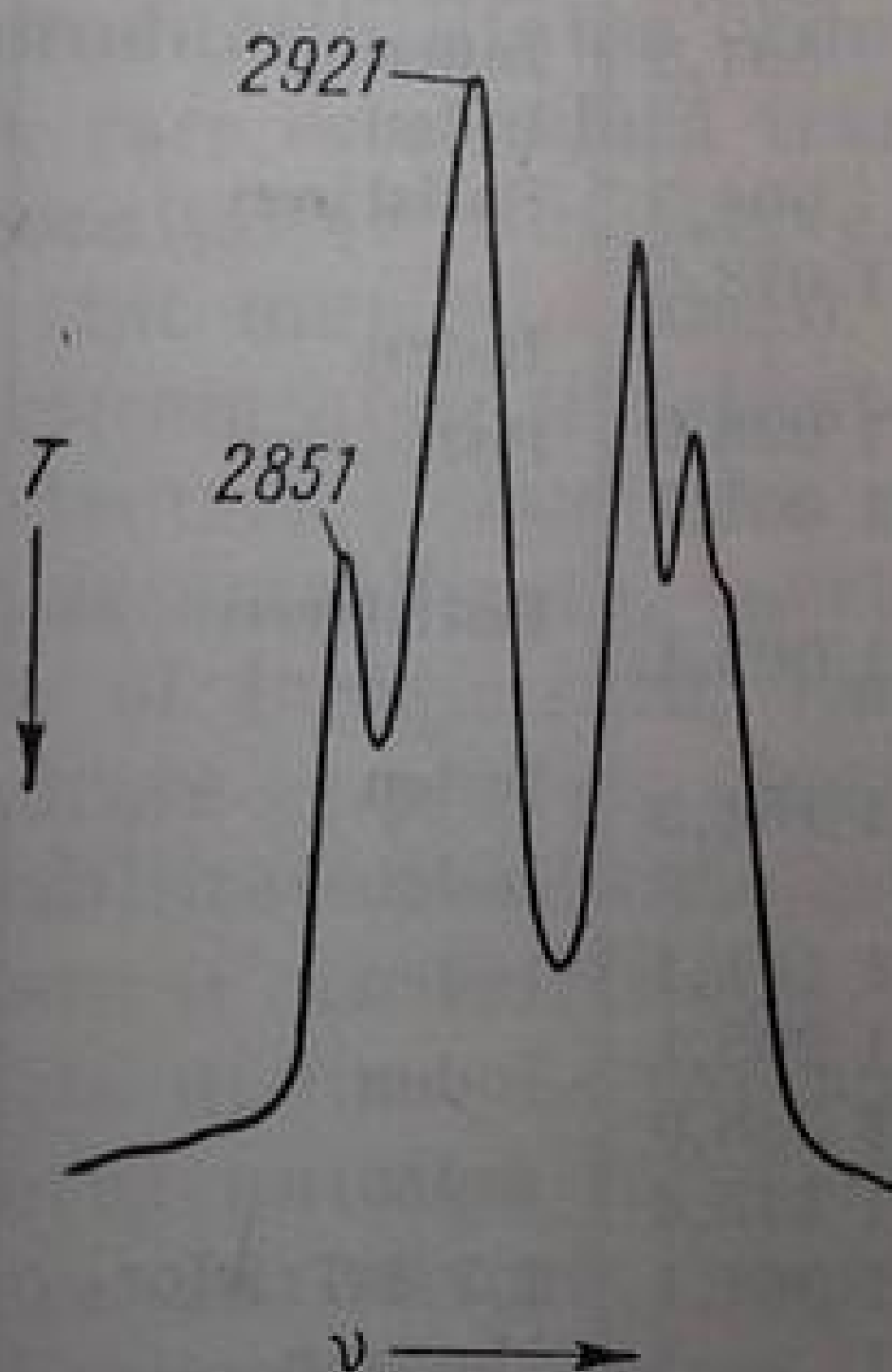


Fig. II. 35. Spectrul polistirenului înregistrat cu o prismă de NaCl în regiunea $2800-3200\text{ cm}^{-1}$.

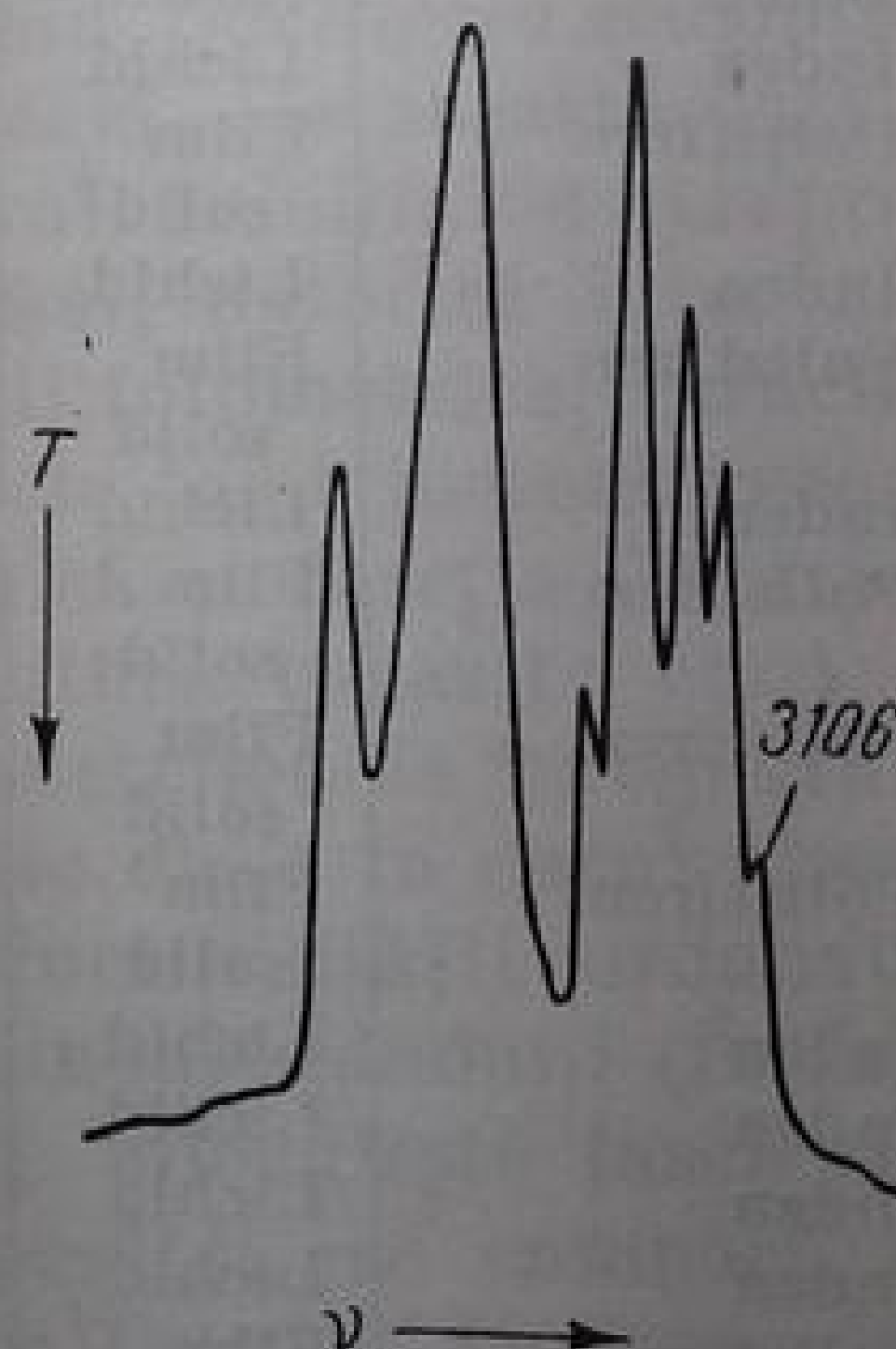


Fig. II. 36. Spectrul polistirenului înregistrat cu o prismă de LiF în regiunea $2800-3200\text{ cm}^{-1}$.

se dă rezoluția teoretică (v. rezoluția limitată de difracție, la p. 128); de exemplu, un aparat de înaltă rezoluție are o rezoluție teoretică cuprinsă între $0,06$ și $0,13\text{ cm}^{-1}$ și o rezoluție practică mai bună decât $0,25\text{ cm}^{-1}$ în întregul domeniu de lucru ($450-4000\text{ cm}^{-1}$).

c. **Fidelitatea (acuratețea) și reproductibilitatea abscisei.** Prin fidelitatea abscisei se înțelege exactitatea cu care este redată poziția unei benzi în spectru.

Deviația maximă pozitivă sau negativă de la poziția reală a benzii se exprimă în cm^{-1} sau μ ; această deviație constituie o măsură a exactității cu care a fost etalonat aparatul. Pentru determinarea fidelității se pot construi curbe de etalonare cu ajutorul unor substanțe standard (v. tabela 11.2). La folosirea acestor curbe trebuie să se țină seamă de reproductibilitatea instrumentului

Tabela 11.2

Benzii de etalonare în domeniul 400—5 000 cm^{-1}

Substanța	Starea fizică	Grosimea stratului mm	Poziția benzii ³ cm^{-1}	Substanța	Starea fizică	Grosimea stratului mm	Poziția benzii ³ cm^{-1}
1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,025	439,3	Inden	Lichid	0,2	1 797,7
1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,025	458,6	Polistiren	Film solid	0,07	1 801,6
1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,025	574,5	Inden	Lichid	0,2	1 856,9
Polistiren ¹	Film solid	0,007	698,9	Polistiren	Film solid	0,07	1 871,0
Inden ²	Film capilar		765,3	Polistiren	Film solid	0,07	1 944,0
Inden	Lichid	0,03	830,5	Inden	Lichid	0,2	2 090,2
Inden	Lichid	0,03	861,3	Inden	Lichid	0,2	2 172,8
Polistiren	Film solid	0,07	906,7	Inden	Lichid	0,2	2 305,1
Inden	Lichid	0,03	1 018,5	Inden	Lichid	0,2	2 525,5
Polistiren	Film solid	0,07	1 028,0	Inden	Lichid	0,2	2 770,9
Inden	Lichid	0,03	1 067,7	Polistiren	Film solid	0,07	2 850,7
Polistiren	Film solid	0,07	1 069,1	Inden	Lichid	0,03	2 887,6
Polistiren	Film solid	0,07	1 154,3	Polistiren	Film solid	0,007	2 924,0
Polistiren	Film solid	0,07	1 181,4	Polistiren	Film solid	0,007	3 027,1
Inden	Lichid	0,03	1 205,1	Inden	Lichid	0,2	3 110,2
Inden	Lichid	0,03	1 288,0	Inden	Lichid	0,2	3 297,8
Inden	Lichid	0,03	1 312,4	Inden	Lichid	0,2	3 660,6
Inden	Lichid	0,03	1 361,1	Inden	Lichid	0,2	3 798,9
Polistiren	Film solid	0,03	1 494,9	Inden	Lichid	0,2	3 927,1
Polistiren	Film solid	0,007	1 583,1	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4 007,9
Inden	Lichid	0,2	1 587,5	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4 101,6
Polistiren	Film solid	0,007	1 601,4	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4 160,3
Inden	Lichid	0,03	1 609,8	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4 322,9
Ciclohexanonă ²	Lichid	0,2	1 713,4	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4 646,0
Camfor ²	Lichid	0,2	1 741,9				

¹ Pentru a evita formarea franjelor de interferență (v. p. 158) filmul trebuie să fie oarecum deformat prin îndoire.

² Amestec: 98% inden + 0,8% camfor + 0,8% ciclohexanonă.

³ Pentru etalonări precise vezi citatul [12]

respectiv. Reproducibilitatea este o măsură a exactității cu care aparatul redă poziția unei benzi de la o înregistrare la alta, chiar la intervale de timp mai mari¹. Precizia unui aparat este deci determinată în cele din urmă de reproducibilitatea rezultatelor. Fidelitatea abscisei variază de la 0,5 cm⁻¹, la aparatele de precizie, până la 1—15 cm⁻¹ (în funcție de domeniu) la aparatele cu performanțe medii. În general, reproducibilitatea este de trei până la zece ori mai bună decât fidelitatea. Uneori fidelitatea și reproducibilitatea sînt date în procente. La aparatele de precizie fidelitatea se referă la datele înscrise pe scara aparatului; pe hîrtia înregistratoare fidelitatea este limitată de modificările dimensiunilor hîrtiei datorite umidității.

După cum s-a arătat la reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii (v. p. 140), pe abscisă se înregistrează liniar fie numărul de undă, fie lungimea de undă. Majoritatea aparatelor moderne sînt prevăzute cu un sistem de demultiplicare cu ajutorul căruia se pot da hîrtiei diferite viteze de deplasare (uniformă), realizîndu-se astfel înregistrări la diferite scări. Acestea sînt caracterizate de obicei prin numărul de milimetri de hîrtie pe care se reprezintă un interval de 100 cm⁻¹. Scările de înregistrare variază în limite largi (de la 4 mm/100 cm⁻¹ la 400 mm/100 cm⁻¹). La unele aparate se operează automat o schimbare de scară la 2000 cm⁻¹ pentru a se comprima abscisa între 2000 și 4000 cm⁻¹ (v. fig. II.31).

d. Fidelitatea și reproducibilitatea ordonatei. Prin *fidelitatea ordonatei* se înțelege exactitatea cu care este redată transmisia reală. De această caracteristică depind direct rezultatele cantitative. În general, fidelitatea și reproducibilitatea ordonatei sînt mai mici decât ale abscisei, datorită intervenției mai multor *factori instrumentali* (fidelitatea unității fotometrice, caracteristicile sistemului de detectare și mai ales zgomotul de fond inerent receptorilor termice, gradul de amplificare, inerția mecanică și inerția electrică a sistemului de atenuare și înregistrare, radiațiile difuze parazite etc.) și *subiectivi* (modul de preparare al probei, alegerea parametrilor de înregistrare etc.). Raportul reproducibilitate/fidelitate este mai mic decât în cazul abscisei. Posibilitățile de control al fidelității și reproducibilității ordonatei sînt mai restrînse. Se poate utiliza, de exemplu, un semnal-standard (în fază concordantă cu modulatorul unității fotometrice) care înlocuiește fasciculul probei. Poziția diafragmei de măsură, respectiv a peniței, se compară cu valoarea dată de un potențiomtru perfect liniar care face să varieze semnalul-standard. Este de remarcă faptul că prin această metodă se poate controla numai liniaritatea sistemului de măsură al ordonatei. Fidelitatea fotometrică reală este dependentă de numeroși factori, cum sînt cei menționați anterior.

Aparatele de precizie au o fidelitate fotometrică de 0,2—0,5 % și o reproducibilitate de 0,1—0,03 %. Aceste valori pot fi îmbunătățite prin utilizarea unui sistem de expansiune a ordonatei (de 5 ×, de 10 × etc.).

¹ Unii autori numesc *repetabilitate* exactitatea cu care se reproduce un rezultat de către același operator, cu același aparat, iar *reproducibilitate*, exactitatea cu care se reproduce rezultatul de către diferiți operatori, cu aparate diferite dar de același tip.

e. **Radiații difuze (parazite).** După cum s-a arătat la p.128, radiațiile difuze constituie o „impuritate” a intervalului spectral izolat de fanta de ieșire la frecvența nominală (v. p. 127). Efectul nemijlocit al acestei impurificări spectrale este falsificarea rezultatului măsurării transmisiei (absorbției sau absorbanței). Într-adevăr, dacă la o anumită frecvență ν_1 o substanță absoarbe 100 %, transmisia maximului benzii trebuie să fie egală cu zero atunci când monocromatorul este fixat la frecvența nominală ν_1 ; dar la detector ajung prin difuziune (deci ocolind prisma) și radiații de altă frecvență ν_n (mai ales de frecvență mai înaltă) care provoacă înregistrarea unei *false transmisii*. Proporția radiațiilor „nedorite” crește o dată cu lungimea de undă la care se face măsurarea. Când radiațiile difuze ating un procent considerabil poate fi influențată nu numai transmisia, ci și poziția benzilor înregistrate. S-au înregistrat, în unele cazuri, la 250 cm^{-1} , 65 % radiații difuze.

O metodă rapidă de apreciere a procentului de radiații difuze constă în a măsura *transmisia* unui filtru care absoarbe total la frecvența nominală fixată, dar lasă să treacă radiațiile de frecvențe mai înalte. Transmisia înregistrată este o măsură a radiațiilor difuze. În regiunea $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ se utilizează drept filtru o fereastră de compensație de NaCl (v. p. 156) sau două ferestre de NaCl obișnuite la o distanță de 2 mm una de alta. În regiunea $670\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ se utilizează o fereastră de CaF_2 cu grosimea de 10 mm, iar în regiunea $1800\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, o placă de sticlă groasă de circa 10 mm.

În aparatele moderne, procentul radiațiilor difuze este mult scăzut prin utilizarea unor filtre de reflexie adecvate. În acest fel, în specificațiile unor spectrofotometre de precizie se arată că radiațiile difuze nu depășesc 2 % la 250 cm^{-1} .

f. **Viteza de înregistrare.** În general, parametrii de lucru pot fi cu atât mai variați cu cât există mai multe posibilități de a modifica viteza de deplasare a oglinzii Littrow (viteza de înregistrare), a hîrtiei și a peniței. Rotirea oglinzii Littrow (deci viteza de înregistrare) poate fi efectuată cu diferite viteze. Pentru schimbările de viteză se intercalează între motor și cama de liniarizare cutii de viteze cu diferite rapoarte de demultiplicare. Se pot alege deci viteze de înregistrare diferite, în funcție de gradul de precizie pe care îl urmărește operatorul sau de timpul pe care acesta îl are la dispoziție. În general, viteza de înregistrare se exprimă prin numărul de cm^{-1} înregistrați pe abscisă într-un minut. De exemplu $4\text{ cm}^{-1}/\text{min}$, $50\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ sau $400\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ (v. p. 133). Datorită sistemelor de demultiplicare, spectrele infraroșii se pot înregistra fie în câteva minute, fie în câteva ore, uneori chiar zile.

Strîns legată de viteza de înregistrare este *viteza de scriere* a peniței. Prin aceasta se înțelege de obicei timpul necesar peniței pentru a parcurge ordonata de la o limită la cealaltă. Uneori acest timp se numește *răspunsul peniței* (înregistratorului). Răspunsul peniței poate varia de la o secundă la mai multe minute.

8. Alegerea parametrilor optimi de înregistrare

Cu excepția aparatelor simple, prevăzute de obicei cu o singură prismă, și capabile să înregistreze spectrul cu o singură viteză, marea majoritate a aparatelor moderne sînt astfel construite încît să ofere cît mai multe posibilități

de a varia condițiile de înregistrare. Pentru obținerea unor rezultate cât mai bune cu astfel de aparate este necesar să se respecte unele principii importante de selecționare a parametrilor de lucru. În primul rînd trebuie să se țină seamă de faptul că exactitatea maximă a măsurărilor se realizează în condiții de înregistrare discontinuă, înregistrarea continuă, automată aducînd cu sine modificări mai mult sau mai puțin importante ale rezultatelor. Necesitatea de a executa analize într-un timp cât mai scurt a determinat însă căutarea unor soluții din ce în ce mai bune pentru înregistrări cu viteze din ce în ce mai mari. Dar pe măsură ce viteza de înregistrare crește, alegerea celorlalți parametri de lucru (mai ales programul fantelor, amplificarea și răspunsul peniței) trebuie să se facă cu mai multă atenție. Calitatea unei înregistrări este practic determinată de trei factori: *precizia măsurării* transmisiei (sau absorbanței), *rezoluția* obținută și *viteza de înregistrare*; acești factori depind de mărimea raportului semnal-zgomot, de lărgimea fantelor, respectiv de viteza de înregistrare. Interdependența variabilelor menționate este descrisă de relația empirică formulată de Luft:

$$R^2 P V^{1/2} = \text{const.}, \quad (\text{II.39})$$

în care R este rezoluția, P — precizia și V — viteza de înregistrare. Rezultă că acești trei parametri nu se pot modifica după voie; alegerea a doi dintre ei impune o anumită valoare a celui de al treilea. De exemplu, dacă se urmărește obținerea unui spectru cu rezoluția maximă este necesar să se lucreze cu fante înguste; îngustimea fantelor asigură și obținerea unor benzi cât mai apropiate de forma reală (v. p. 143 și fig. II.33). Dar micșorarea fantelor are drept consecință reducerea puterii radiante care ajunge la detector, deci ridicarea nivelului zgomotului de fond prin micșorarea valorii raportului semnal-zgomot: din această cauză, pentru menținerea fidelității, răspunsul peniței trebuie încetinit. Toate aceste condiții impun micșorarea vitezei de înregistrare V . Cu alte cuvinte, în cazul relației (II.39), menținerea lui R și P la valori mari impune scăderea corespunzătoare a lui V . Pentru dublarea preciziei măsurării cu păstrarea aceleiași rezoluții ar fi necesar să se mărească mai departe, de patru ori durata înregistrării. O mărire a vitezei de înregistrare, cu păstrarea aceleiași precizii de măsurare, nu ar fi posibilă decît în dauna rezoluției.

Precizia măsurării este cu atît mai mare cu cît deviațiile statistice ale peniței de la valoarea reală sînt mai mici. Aceste deviații sînt datorite zgomotului de fond inherent detectorului și amplificatorului. Dacă fanta este prea îngustă, raportul semnal-zgomot se micșorează datorită reducerii energiei incidente pe suprafața receptoare a detectorului. Este necesară amplificarea semnalului, dar o dată cu acesta este amplificat și zgomotul care provoacă oscilațiile accentuate ale peniței înregistratoare. Mărind fanta se obține o îmbunătățire a raportului semnal-zgomot, amplificarea poate fi micșorată și scrisul peniței devine mai liniștit și mai net. Amplificarea optimă trebuie stabilită cu deosebită grijă după instrucțiunile de lucru cu aparatul respectiv. O amplificare prea mare duce la oscilații prea mari ale peniței, deci la înregistrări imprecise. Cu o amplificare nu cu mult mai mare decît cea normală se pot înregistra erori greu de observat datorită aspectului superficial normal al spectrului.

În astfel de condiții, absorbțiile înregistrate sînt mai mari decît cele reale. Dacă amplificarea este prea mică, răspunsul sistemului este prea „leneș” și nu pot fi înregistrate detaliile spectrului.

Pentru un anumit program al fantelor și o amplificare optimă, oscilațiile peniței depind de răspunsul (timpul de scriere al) său. Un operator neavizat ar fi tentat să aleagă un răspuns cît mai rapid. Dar o dată cu creșterea vitezei de înregistrare a peniței se amplifică și efectul zgomotului de fond. Răspunsul peniței trebuie acordat, firește cu viteza de înregistrare. Unele aparate sînt prevăzute cu sisteme automate de optimizare a vitezei de înregistrare. În aceste sisteme se utilizează principiul variației vitezei de înregistrare în funcție de caracteristicile spectrului. Înregistrarea se efectuează cu viteză mare atît timp cît între cele două fascicule nu există diferențe de energie sau acestea sînt suficient de mici pentru a putea fi sesizate chiar la viteza respectivă; în momentul în care proba prezintă o variație bruscă de transmisie viteza de înregistrare este redusă automat pentru ca înregistratorul să poată reda corect forma benzii. La unele aparate, viteza de înregistrare variază și în funcție de lărgimea fantei spectrale: regiunile cu fante spectrale largi (informații puține pe unitatea de interval) sînt parcurse rapid; regiunile cu fante spectrale înguste (care permit obținerea de informații numeroase pe unitatea de interval) sînt parcurse încet pentru a se obține maximum de rezoluție spectrală. În funcție de parametrii fixați și de aspectul spectrului se alege scara abscisei; de exemplu, o bandă cu structură fină trebuie să fie înregistrată la o scară de 50—150 mm/100 cm⁻¹. Un spectru de informare generală (preliminară) rapidă poate fi înregistrat cu 5—10 mm/100 cm⁻¹. Majoritatea spectrelor se înregistrează la scara 10—15 mm/100 cm⁻¹. Extensia ordonatei se face în funcție de prezența detaliilor care pot fi puse în evidență pe această cale.

În concluzie, înregistrarea trebuie efectuată cu o viteză invers proporțională cu rezoluția și precizia urmărită. Pentru obținerea unor rezultate cît mai bune, timpul utilizat pentru înregistrarea unui interval bogat în informații trebuie să fie egal cu de mai multe ori timpul de răspuns al sistemului utilizat. Trebuie menționat faptul că în lucrările curente de chimie organică se pot utiliza viteze medii de înregistrare. În analizele cantitative se recomandă vitezele minime. Vitezele mari de înregistrare se utilizează pentru obținerea unui spectru de informare preliminară folosit fie pentru identificarea urgentă a unei grupe funcționale, fie pentru stabilirea condițiilor optime de înregistrare.

9. Aparat e comerciale

Utilitatea deosebită a spectrofotometriei a determinat crearea unei industrii de aparate a cărei dezvoltare se bazează pe răspîndirea din ce în ce mai largă a acestei metode. Firmele producătoare oferă o gamă variată de instrumente, de la cele mai simple (fig. 11. 37) — ieftine și ușor de manipulat (chiar de tehnicieni fără pregătire specială) — pînă la aparate complexe, cu performanțe ridicate. Aparatele din prima categorie pot fi folosite cu rezultate foarte bune în majoritatea laboratoarelor de chimie. Aparatele cu performanțe

deosebite se utilizează mai ales în laboratoarele de cercetare sau în laboratoare mult solicitate pentru analize în serie.

În tabela II.3 sînt prezentate caracteristicile principale ale unor spectrofotometre IR de diferite categorii, produse pe scară industrială. Numeroase alte firme din America, Anglia, Germania, Japonia și U.R.S.S. produc aparate cu performanțe comparabile cu cele din exemplele date.

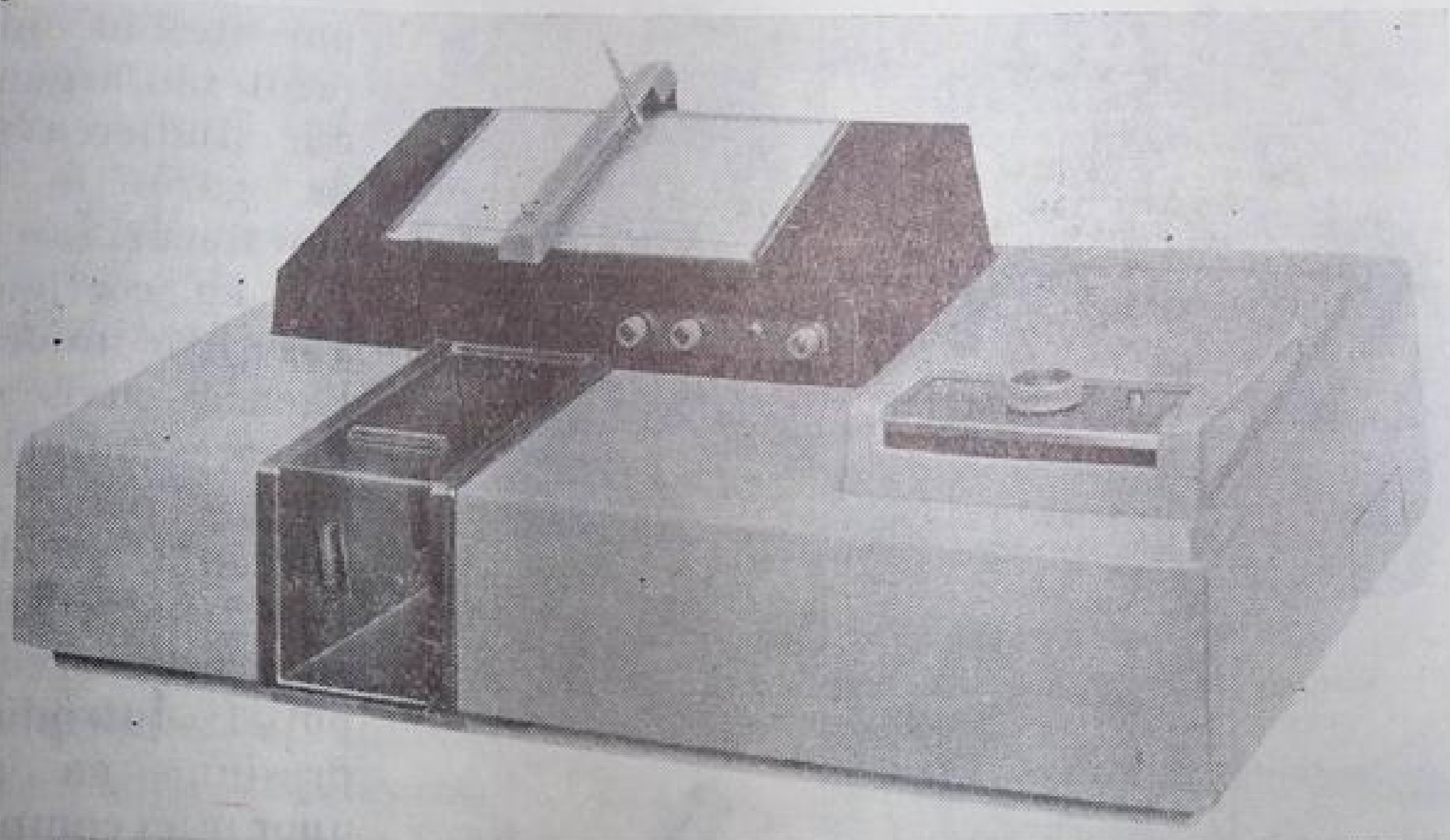


Fig. II. 37. Spectrofotometrul UNICAM SP 200.

CAPITOLUL 2

PREPARAREA PROBELOR

Practic, un material poate fi analizat în infraroșu în orice stare fizică. Obținerea unui spectru de bună calitate implică însă, de cele mai multe ori, cunoașterea temeinică a tehnicilor de preparare a probelor. În cele ce urmează sînt descrise aspectele importante ale acestor tehnici și accesoriile necesare.

1. Gaze și vapori

Pentru analiza gazelor se utilizează în mod obișnuit cuve cilindrice avînd o lungime de 50—100 mm (fig. II.38). Corpul cuvei, confecționat din sticlă, este prevăzut cu două robinete pentru admisia și evacuarea probei. Ferestrele transparente în infraroșu¹ sînt fixate la capetele șlefuite ale corpului cilindric cu ajutorul unor monturi metalice. Alegerea garniturilor de etanșeizare (cau-

¹ Pentru confecționarea ferestrelor se utilizează aceleași materiale ca cele folosite la confecționarea prismelor (v. tabela II.1 la p. 119). În cazuri speciale se utilizează ferestre de diamant, safir, polietilenă, polifluor-cloretilenă etc.

Tabela II.3

Denumirea aparaturii		O r d o n a t a			Radiații difuze %
		Domeniu	Fideli- tate	Reproduc- tibilitate	
Cary-White 90 (fig. II.26 și fig. II.27)	Ad C C	0—100% T(g) 0—1A 0,5—1,5A	0,2%	0,1%	0,1
Hilger H 800	Hil I	0—100% T(g)	0,5%	0,25%	<1 (la 14μ)
Infrascan H 900	Hil I	0—100% T(g)	1%	0,5%	<1
Leitz III G	Err V	0—100% T(g)	1%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 337	Per N S E	0—100% T	0,5%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 621	Per N S E	0—100% T(g) 0—1 A	0,5%	<0,5%	0,1—2
Perkin-Elmer 225	F N S E	0—100% T(g)	0,5%	<0,5%	0,2—2,5
SP 100 G	Uni P b	0—100% T(g)	0,5%	0,2%	<1%
SP 200 (Fig. II.37)	Ur P b	0—100% T	0,5%	<0,5%	<5(la 650 cm ⁻¹)
UR 20	Car F	0—100% T	0,5%	0,5%	<4 (la 500 cm ⁻¹) <2 (la 1800 cm ⁻¹)

(a) — cu dispozitiv pe undă de strălucire maximă (v. p. 124); — unghiul de strălucire maximă; C_g sau numărul de cm⁻¹ înregistrați pe minut; (e) — cu optimizarea vitezei de pentru măsurări cinetice la lungime de undă fixă; T — termocuplu; Go

Denumirea aparaturii	Firma producătoare	Principiu	Sursa	Caracteristicile principale	
				Monocromator(b)	Rezoluție cm ⁻¹
Cary-White 90 (fig. II.26 și fig. II.27)	Adplid Physics Corporation. California, S.U.A	Două fascicule ^(a) . (13 ¹ / ₃ și 26 ² / ₃ Hz) Ratio-recording	N	Rețea+prismă KBr (c) RI: 75 l/mm; $\lambda_s=12\mu$ RII: 300 l/mm; $\lambda_s=3,5\mu$	$<0,2$
Hilger H 800	Hilger & Watts Ltd. Londra	Două fascicule ^(a) (12 ¹ / ₂ Hz) Nul optic	N	Prisme: Cuarț, Sticlă, NaCl KBr, LiF, CaF ₂ , CsJ (c), (poate fi echipat cu rețea)	1
Infrascan H 900	Hilger & Watts Ltd. Londra	Două fascicule (15 Hz) nul optic	C	Sistem Ebert. R=78 l/mm+ +prismă NaCl(c)	2—
Leitz III G	Ernst Leitz GMBH Wetzlar R.F.G.	Două fascicule ^(a) (12 ¹ / ₂ Hz) Nul optic	N	Rețea+filtru (c) RI UV: 2160 l/mm; RIV: 2160 l/mm RI:300 l/mm; $\lambda_s=2\mu$; $\sigma=17^\circ 27'$ RII: 150 l/mm; $\lambda_s=4\mu$; $\sigma=$ $=17^\circ 27'$ RIII: 75 l/mm; $\lambda_s=$ $=12\mu$; $\sigma=26\ 45'$	0,2— $\lambda/d\lambda:$
Perkin-Elmer 337	Perkin-Elmer Norwalk, Conn., S.U.A. Zurich, Elveția	Două fascicule (13 Hz) Nul optic	N	Rețea+filtru	4
Perkin-Elmer 621	Perkin-Elmer Norwalk, Conn., S.U.A. Zurich Elveția	Două fascicule ^(a) (13 Hz) Nul optic	N	Rețea+filtru (c) RI: 100 l/mm; $\lambda_s=6,67\mu$ RII: 25 l/mm; $\lambda_s=25\mu$	<0
Perkin-Elmer 225	Perkin-Elmer Norwalk, Conn., S.U.A. Zurich, Elveția	Două fascicule ^(a) (13 Hz) Nul optic	G	Sistem Ebert. Rețea+prismă KBr (între 450—200 cm ⁻¹ : R+filtru RI: 150 l/mm RII: 30 l/mm (c)	0,16—
SP 100 G	Unicam Instr. PYE Ltd Cam- bridge Anglia	Două fascicule (10 Hz) Nul optic	N	Rețea+prismă NaCl: RI: 60 l/mm RII: 120 l/mm (c) sau prisme: KBr și SiO ₂	$<$
SP 200 (Fig. II.37)	Unicam Instr. PYE Ltd. Cam- bridge Anglia	Două fascicule (10 Hz) Nul optic	N	Prismă NaCl (c)	Polisti ΔT_{2851}
UR 20	Carl Zeiss Jena R.D.G.	Două fascicule ^(a) (10 Hz) Nul optic	G	Prisme: KBr, NaCl, LiF (c)	0 (la 200

(a) — cu dispozitiv pentru a funcționa și cu un singur fascicul; (b) — sistem Littrow, dacă nu se specifică altfel; (c) — cu strălucire maximă; C — rezistență nichel — crom înfășurată pe ceramică; N — Nernst; G — Globar; (f) — cu optimizarea vitezei de înregistrare (v. p. 150); (f) — cu domeniul de înregistrare programat; (g) — cu T — termocuplu; Go — detector Golay.

Caracteristici principale ale unor spectrofotometre în infraroșu								
Rezoluție cm ⁻¹	Detector	Viteză de înregistrare(d)	A b s c i s a			O r d o n a t a		
			Domeniu	Fideli-tate	Reproduc-tibilitate	Domeniu	Fideli-tate	Reproduc-tibilitate
<0,25	T	Variabilă (e)	4000—450 cm ⁻¹ (f) (g) (h)	0,5 cm ⁻¹	0,05 cm ⁻¹	0—100% T(g) 0—1A 0,5—1,5A	0,2%	0,1%
1	T	Variabilă 15—270 min.	0,4—40μ 25000—250 cm ⁻¹ (f) (g) (h))	3 cm ⁻¹	1 cm ⁻¹	0—100% T(g)	0,5%	0,25%
2—5	T	4, 8, 16 min	4000—650 cm ⁻¹ (f) (g) (h)	1—4 cm ⁻¹	1—4 cm ⁻¹	0—100% T(g)	1%	0,5%
0,2—1 λ/dλ: 28600 14300 7400	T	Variabilă 4—400 min (e)	0,2—19 (f) (g) (h)	0,015μ	0,005μ	0—100% T(g)	1%	0,5%
4	T	8, 24 min	4000—1300 cm ⁻¹ 2000—400 cm ⁻¹	1—4 cm ⁻¹	1 cm ⁻¹	0—100% T	0,5%	0,5%
<0,3	T	Variabilă 0,2—4200 cm ⁻¹ /min (e)	4000—200 cm ⁻¹ (f) (g) (h)	0,5 cm ⁻¹	0,25 cm ⁻¹	0—100% T(g) 0—1 A	0,5%	<0,5%
0,16—0,41	Go	Variabilă 0,05—1500 cm ⁻¹ /min (e)	5000—200 cm ⁻¹ (f) (g) (h)	0,02%	<0,02%	0—100% T(g)	0,5%	<0,5%
<1	Go	Variabilă 0,002—750 cm ⁻¹ /min (e)	650—3650 cm ⁻¹ (f) (g) (h) 375—8850 cm ⁻¹	1—14	0,5	0—100% T(g)	0,5%	0,5%
Polistiren ΔT _{2851/2921} > 6%	Go	10 min	650—5000 cm ⁻¹	2—28 cm ⁻¹	1—14 cm ⁻¹	0—100% T	0,5%	<0,5%
0,6 (la 2000 cm ⁻¹)	T	Variabilă 4—400 cm ⁻¹ /min (e)	400—5000 cm ⁻¹ (f) (g) (h)	4—14 cm ⁻¹	1—4 cm ⁻¹	0—100% T	0,5%	0,5%

dacă nu se specifică altfel; (c) — cu program de fantă; λ_s — lungimea de undă de strălucire maximă; G — Globar; R — rețea. (d) — timpul necesar înregistrării unui spectru întreg sau numărul de cm⁻¹ înregistrat; (g) — cu posibilități de comprimare sau extindere; (h) — cu dispozitiv pentru măsurări cinetice

Denumirea aparaturii		O r d o n a t a			Radiații difuze %
		Domeniu	Fideli- tate	Reproduc- tibilitate	
Cary-White 90 (fig. II.26 și fig. II.27)	A	0—100% T(g) 0—1A 0,5—1,5A	0,2%	0,1%	0,1
Hilger H 800	H	0—100% T(g)	0,5%	0,25%	<1 (la 14μ)
Infrascan H 900	H	0—100% T(g)	1%	0,5%	<1
Leitz III G	E	0—100% T(g)	1%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 337	Pe	0—100% T	0,5%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 621	Pe	0—100% T(g) 0—1 A	0,5%	<0,5%	0,1—2
Perkin-Elmer 225		0—100% T(g)	0,5%	<0,5%	0,2—2,5
SP 100 G	Ur	0—100% T(g)	0,5%	0,2%	<1%
SP 200 (Fig. II.37)	U	0—100% T	0,5%	<0,5%	<5(la 650 cm ⁻¹)
UR 20	Ca	0—100% T	0,5%	0,5%	<4 (la 500 cm ⁻¹) <2 (la 1800 cm ⁻¹)

(a) — cu dispozitiv p...
 strălucire maximă; Cundă de strălucire maximă (v. p. 124); — unghiul de
 optimizării vitezei de g sau numărul de cm⁻¹ înregistrați pe minut; (e) — cu
 T — termocuplu; G — pentru măsurări cinetice la lungime de undă fixă;

ciuc, polimeri, plumb sau cupru amalgamat, ceară, unsoare pentru robinete, silicon etc.) trebuie făcută în funcție de proprietățile fizice și chimice ale gazului cercetat. Pentru umplerea cuvei se folosesc dispozitivele obișnuite de manipulare a gazelor. Lucrările curente se pot efectua cu ajutorul unei pompe de vid (sau trompă de apă) și al unui manometru. Presiunea dorită poate fi

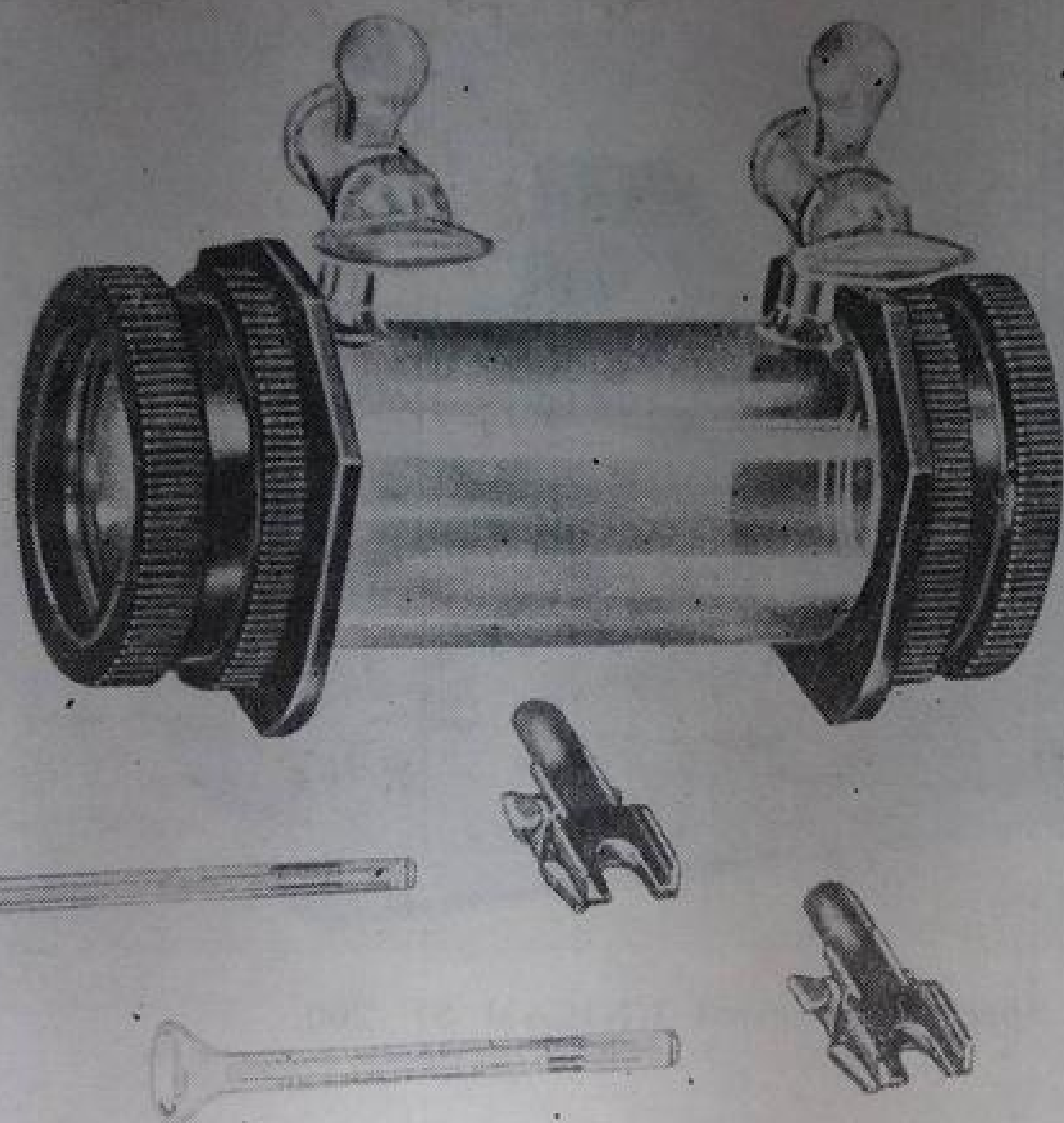


Fig. II. 38. Cuvă pentru gaze (Carl Zeiss — Jena).

realizată cu ajutorul unor gaze inerte transparente în infraroșu (azot sau argon). Pentru studierea urmelor de gaze în diferite amestecuri sau a gazelor cu coeficienți de absorbție mici se utilizează cuve speciale în care radiațiile parcurg, prin reflexii multiple, un drum de 1—40 m (fig. II.39). În aceste cuve, gazele pot fi introduse sub presiune cu ajutorul unor mici compresoare. Când cantitatea de gaz pentru analiză este limitată se folosesc microcuve în asociație cu un condensor de fascicul (v. fig. II.54).

Pentru a evita folosirea cuvelor cu reflexii multiple se pot construi cuve speciale în care gazele sînt condensate pe o fereastră transparentă răcită la temperaturi joase sau lichefiate prin comprimare. Unele lichide sau solide, care pot fi aduse în stare de vapori, sînt analizate sub această formă în cuve prevăzute cu sisteme de încălzire. Astfel de cuve pot fi folosite cu succes în studiul izomerilor de conformație.

Pentru analiza cantitativă a gazelor în infraroșu se impun precauții speciale datorită modificării spectrelor în funcție de presiune și temperatură. Abaterile de la legea lui Beer, cum și faptul că puterea de rezoluție a majorității spectrofotometrelor este insuficientă pentru stabilirea exactă a intensității benzilor foarte ascuțite ale gazelor, au făcut să se prefere determinările sub presiune în care se obține lărgirea considerabilă a acestor benzi. Aceasta se realizează prin comprimarea în cuvă a cantității necesare de azot sau argon.

2. Lichide pure și soluții

Pentru obținerea unor transmisii cuprinse între 30 și 60%, grosimea stratului de lichid parcurs de radiații trebuie să fie de cel puțin o sută de ori

mai mică decât în cazul gazelor sau al vaporilor¹. Locul cilindrului de sticlă este luat, în acest caz, de distanțiere avînd grosimea de 0,02—0,1 mm. Dacă absorbțiile sînt prea intense, distanțierul este eliminat complet și proba se analizează sub forma unui *film capilar*. În majoritatea cazurilor este necesar să se dizolve substanța în dizolvanți adecvați. Soluțiile se introduc în cuve cu distanțiere avînd grosimea de 0,1 pînă la 1 mm. În unele cazuri sînt necesare grosimi de mai mulți milimetri sau chiar mai mulți centimetri. În fig. II.40 se reprezintă părțile componente ale unei cuve demontabile pentru lichide. Montarea se face în ordinea următoare: placa metalică inferioară 1 se așază orizontal, cu cele patru bare filetate în sus. Între acestea se așază garnitura de plumb 2. Cele două orificii prevăzute în garnitură trebuie să fie situate în dreptul orificiilor corespunzătoare ale celor două ștuțuri de umplere fixate în placa inferioară. Se așază, cu aceeași precauție, prima fereastră 3 a cuvei, apoi distanțierul 4, a doua fereastră 5, lipsită de orificii și — în cele din urmă —

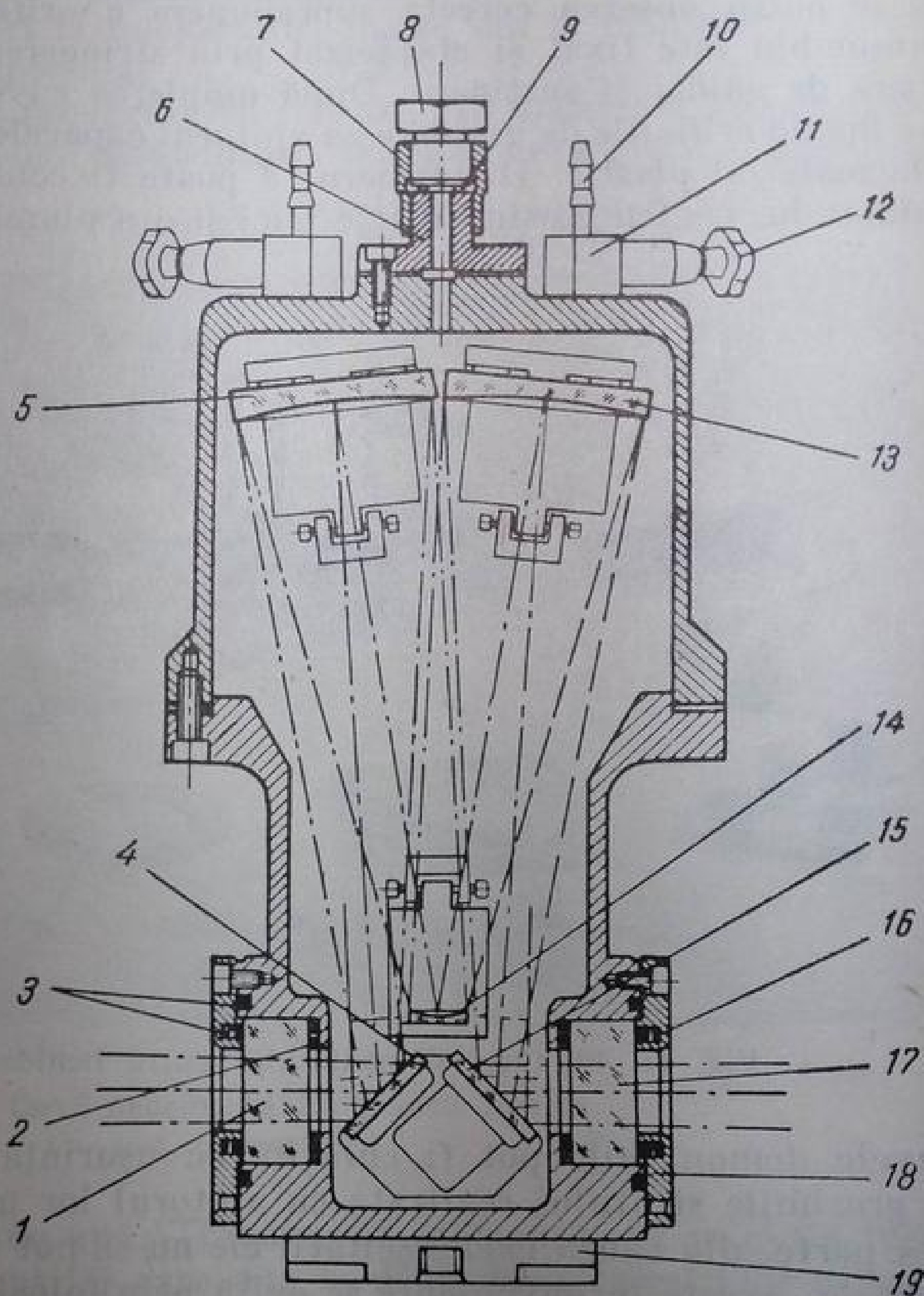


Fig. II. 39. Cuvă cu reflexii multiple, pentru gaze:

1—fereastră; 2—garnitură de politetrafluor-etilenă; 3—garnitură de cauciuc; 4—oglină plană; 5—oglină concavă; 6—flanșă pentru fixarea manometrului; 7—piuliță; 8—șurub de închidere; 9—garnitură; 10—ștuț de evacuare; 11—ventil; 12—șurub de închidere; 13, 14—oglinzi concave; 15—oglină plană; 16—inel de ghidaj; 17—fereastră; 18—placă de acoperire; 19—suport de fixare (Carl Zeiss — Jena).

¹ Se consideră legea lui Beer (v. p. 139) sub forma $T=10^{-\epsilon cl}=10^{-ml}=10^{-A}$, în care $m=\epsilon c$, este *modulul de extincție*, iar A — absorbanța. Pentru măsurarea lui m , pornind de la transmisia T , trebuie să se determine absorbanta A . Eroarea relativă $\Delta A/A$ pentru o valoare constantă a erorii ΔT în întregul domeniu 0—100% T depinde de valoarea transmisiei măsurate T . Curba erorilor relative $\Delta A/A$ pentru diferite valori ale lui T arată un minim la valoarea $T=1/e \approx 37\%$. Ținînd seama de aceasta, se poate determina, pentru o substanță dată, grosimea optimă a stratului (la care eroarea măsurării transmisiei are o influență minimă asupra valorii modulului de extincție). În regiunea minimului, curba erorilor $\Delta A/A$ este foarte largă; aceasta înseamnă că se pot face măsurări, fără erori importante, într-un domeniu larg de transmisie (30—60%).

garnitura de hîrtie 6 peste care se aplică placa metalică superioară 7. Ultimele două piese sînt prevăzute cu cîte două mici deschideri circulare pentru a se putea observa corecta suprapunere a orificiilor de umplere. Întregul ansamblu este fixat și etanșeizat prin strîngerea piulițelor 8 pe cele patru bare de ghidaj și susținere. După umplerea cuvei (cu ajutorul unei seringi) se închid orificiile de umplere cu ajutorul capacelor 9 prevăzute cu mici dopuri de material plastic. Distanțierul 4 poate fi confecționat din argint sau din aluminiu, pentru grosimi foarte mici și din plumb, pentru grosimi mai mari¹.

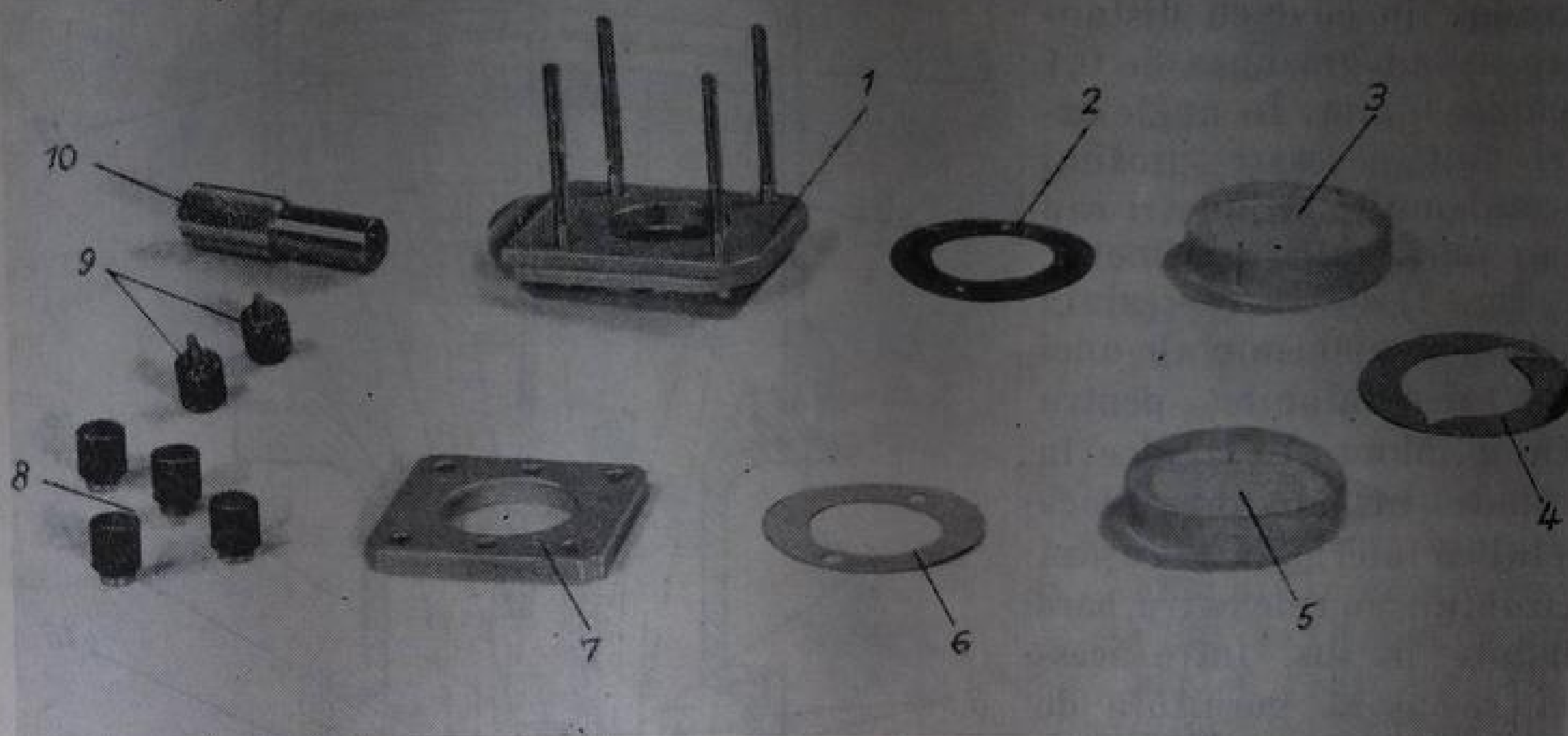


Fig. II. 40. Cuvă demontabilă pentru lichide (Carl Zeiss — Jena).

Cuvele demontabile pot fi curățite cu ușurință, dar prezintă dezavantajul că grosimile stratului realizate cu ajutorul lor nu sînt reproductibile. Pe de altă parte, din cauza neetanșeității ele nu se pot folosi la analiza substanțelor volatile. Aceste inconveniente se evită prin folosirea unor cuve asemănătoare, nedemontabile (fig. II.41). Astfel de cuve sînt etanșe; grosimea stratului este de obicei gravată pe unul din suporturile metalice. Cuvele nedemontabile sînt selecționate de obicei în perechi, astfel încît să se poată compensa absorbția dizolvantului. Dacă proba este un lichid pur, trebuie să se compenseze numai pierderile de energie datorite celor două ferestre ale cuvei. Pentru compensație nu se poate folosi cealaltă cuvă, neîncărcată, deoarece aceasta ar provoca apariția unor franje de interferență (v. mai departe); de obicei se utilizează o singură fereastră (denumită *fereastră de compensație*), a cărei grosime este egală cu grosimea ambelor ferestre ale cuvei care conține proba. Dacă se spală cu multă grijă, cu ajutorul unui dizolvant volatil adecvat (sînt suficiente trei spălări cu cîte 3—5 ml), cuvele nedemontabile își păstrează timp îndelungat atît grosimea stratului cît și calitățile optice. În cazul în care cantitatea de probă este limitată se utilizează cuve cu volum mic (prin

¹ Se mai pot utiliza cupru, indiu sau materiale plastice.

mărirea suprafeței distanțierului) sau microcuve (v. fig. II.42). Pentru umplerea unor astfel de cuve sînt suficiente fracțiuni de mililitru pînă la cîteva microlitri de soluție, respectiv cîteva miligrame sau chiar micrograme de substanță. Pentru determinări la temperaturi înalte sau la temperaturi joase există cuve de construcție specială.

Bineînțeles că în cuvele prevăzute cu ferestre din materiale higroscopice (KBr, CsBr, NaCl etc.), proba, dizolvantul, lichidul de spălare și gazul de

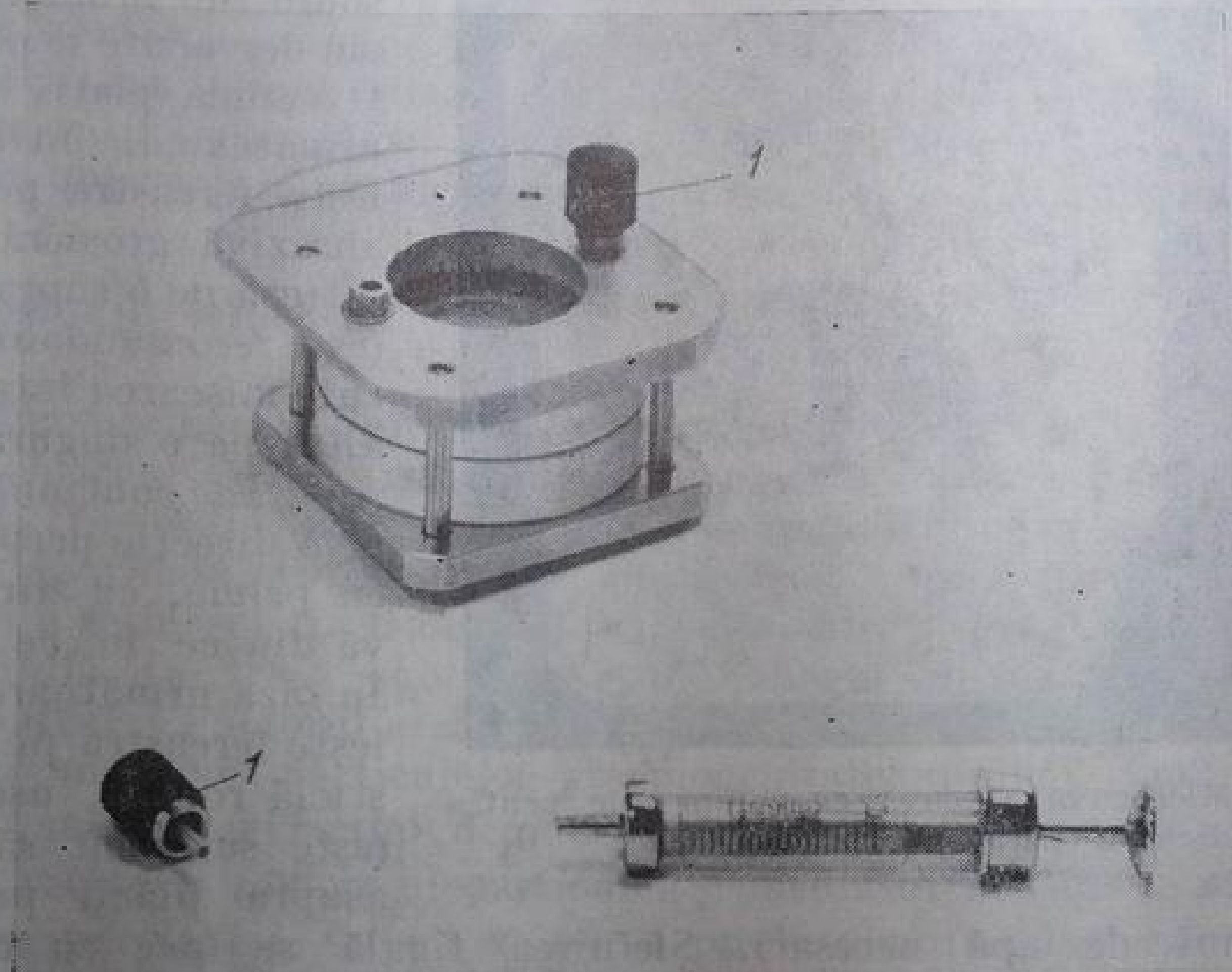


Fig. II. 41. Cuvă nedemontabilă pentru lichide.

1 — ștuț de umplere.

uscare trebuie să fie lipsite de apă. Trebuie, de asemenea, să se evite introducerea probelor sau dizolvanților care duc la degradarea ferestrelor (alcooli, acizi, substanțe care pot forma polimeri insolubili etc.).

Controlul paralelismului suprafețelor celor două ferestre ale cuvei și determinarea distanței dintre ele (deci determinarea grosimii l a stratului parcurs de radiații) se fac cu ajutorul franjelor de interferență care se formează în urma reflexiilor multiple între pereții cuvei goale (v. fig. II.43). Regularitatea franjelor este un indiciu al planeității și paralelismului ferestrelor. Distanța l dintre ferestre este dată de relația:

$$l = \frac{n}{2(\nu_2 - \nu_1)} = \frac{n}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (\text{II.40})$$

în care n este numărul de maxime din intervalul $\nu_2 - \nu_1$ sau $\lambda_1 - \lambda_2$. Limitele aproximative ale intervalelor în care se recomandă să se efectueze măsurările în funcție de distanța l sînt: 1600—5000 cm^{-1} (0,01—0,03 mm), 1250—5000 cm^{-1} (0,05 mm), 1000—3000 cm^{-1} (0,075 mm), 800—2500 cm^{-1} (0,1 mm), 800—1600 cm^{-1} (0,3 mm) și 700—1400 cm^{-1} (0,5 mm). Dacă nu

se obține curba caracteristică de interferență, ferestrele fie nu sînt plane, fie sînt neparalele. În ultimul caz se slăbesc piulițele de fixare și se strîng din nou, uniform (două cîte două, pe diagonale), pînă la realizarea paralelismului.

Ferestrele voalate nu permit observarea în bune condiții a franjelor de interferență.

Ferestrele de clorură de sodiu sau bromură de potasiu degradate se pot reșlefui. O metodă relativ simplă este următoarea: întîi se șlefuieste fereastra pe o hîrtie abrazivă grosieră care este întinsă pe o suprafață plană (este recomandabil să se execute mișcarea într-un sens și altul pe o singură direcție). Apoi se continuă operația pe o direcție perpendiculară cu prima, cu hîrtie abrazivă din ce în ce mai fină. În faza următoare se șlefuieste fereastra pe o placă de sticlă rodată, ușor umezită (este suficient să se sufle asupra plăcii pentru a se

Fig. II. 42. Microcuvă și cuvă cu volum mic pentru lichide (Carl Zeiss — Jena).

obține filmul de apă necesar). Șlefuirea finală se face cu un abraziv fin (de exemplu oxid de ceriu) pe o piele de căprioară îmbibată cu alcool

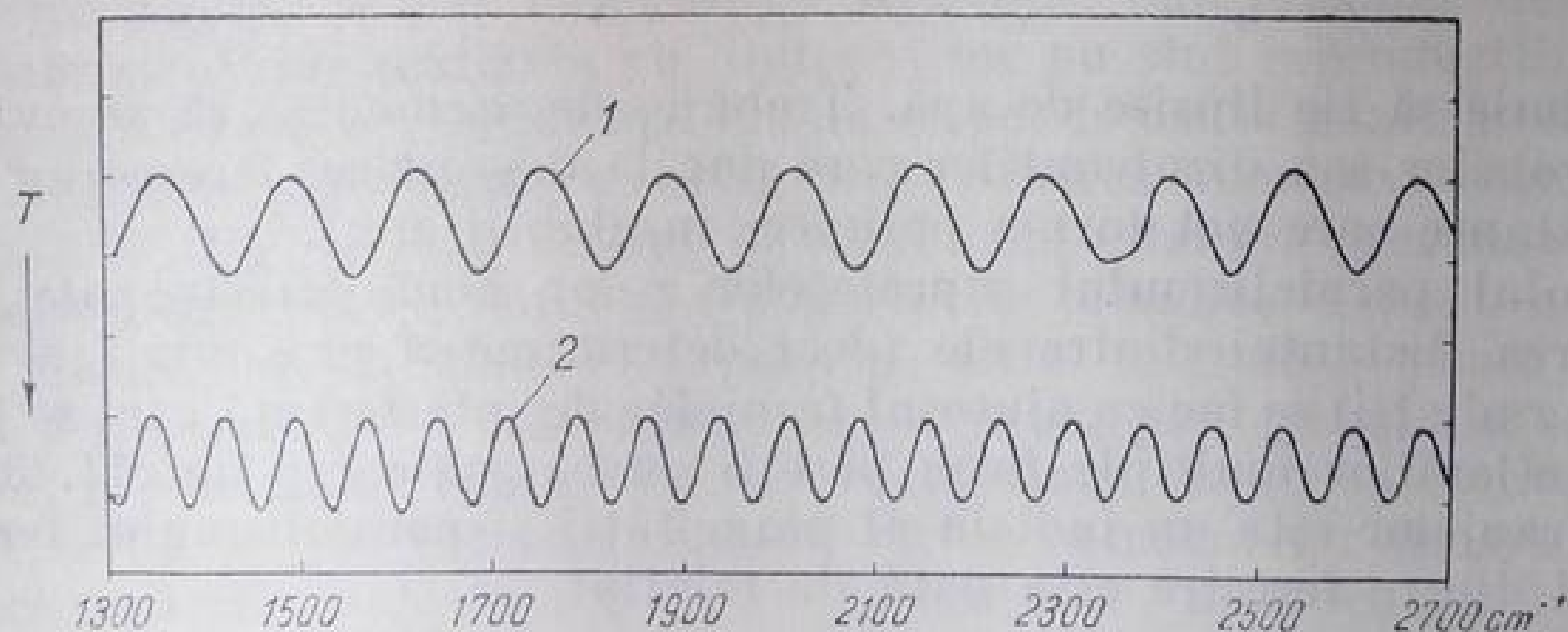


Fig. II. 43. Franje de interferență înregistrate cu o cuvă de 0,039 mm (1) și cu cuvă de 0,068 mm (2).

absolut, în atmosferă uscată și cu mănuși de cauciuc. Fereastra se curăță cu o piele de căprioară uscată. Ferestrele de fluorură de calciu se șlefuiesc în bune condiții utilizînd drept umectant o soluție saturată de sare de sodiu a acidului etilen-diamino-tetraacetic în apă.

Ferestrele și cuvele confecționate din materiale higroscopice se păstrează în exsicatoare cu silicagel prevăzute cu suporturi speciale. Montarea sau demontarea cuvelor se face cu mânuși de cauciuc.

Ferestre de clorură de sodiu se pot confecționa și cu mijloace proprii ale oricărui laborator. Sînt necesare cîteva cristale mari de sare gemă pură, un cuțit de oțel foarte ascuțit și un ciocan. Se execută tăieri succesive ale cristalului pe o direcție de clivaj, de preferință mereu la mijloc, pînă la obținerea grosimii dorite. Apoi se șlefuieste ca mai sus. Cu o prelucrare îngrijită se pot confecționa cuve foarte bune utilizîndu-se distanțiere de aluminiu, cupru sau plumb amalgamat. Etanșeizarea se poate desăvîrși cu gliptal sau rășini epoxidice. Ferestre de bromură de potasiu pentru cuve mici se pot obține prin tehnica presării pulberilor (v. p. 160).

3. Substanțe solide

În numeroase cazuri, substanța nu poate fi analizată decît în stare solidă. În general, oricare ar fi forma în care se prezintă (cristal, pulbere cristalină sau amorfă, film solid, fibră etc.), proba necesită o prelucrare mai mult sau mai puțin laborioasă. Obținerea, pe diferite căi, a unor grosimi suficient de mici pentru a se înregistra transmisii cuprinse între 30 și 60 % (v. p. 155) este rareori posibilă. De aceea, substanța este analizată de cele mai multe ori sub formă de pulbere. Factorul esențial de care depinde calitatea spectrului unei pulberi este mărimea particulelor și omogenitatea probei. Conform teoriei difracției, variația extincției depinde de produsul $(n-1) \cdot r$, în care n este indicele de refracție relativ al particulei și mediului în care se află aceasta, iar r — raza particulei. Cu cît valoarea produsului $(n-1) \cdot r$ este mai mare, cu atît scăderea transmisiei este mai accentuată spre lungimile de undă mai mici (spre frecvențe mai înalte). Acest efect se anulează fie dacă indicii de refracție ai particulei și ai mediului sînt egali (în acest caz indicele relativ n este egal cu 1), fie dacă raza r a particulei este foarte mică în raport cu lungimea de undă a radiației incidente. În unele cazuri se pot obține pulberi în care raza particulelor este mai mică decît 3μ . Pentru aceasta se aplică diferite procedee. De exemplu se dizolvă substanța într-un dizolvant volatil, se întinde o cantitate limitată de soluție pe un suport orizontal, transparent în infra-roșu, și se evaporă dizolvantul; operația se repetă pînă cînd se obține un strat convenabil, omogen, de pulbere fină. Orizontalitatea suportului (o fereastră de NaCl, KBr, KRS-5 etc.) se poate asigura lăsîndu-l să plutească pe suprafața mercurului dintr-un vas așezat într-un exsicator de vid. Unele substanțe pot fi pulverizate fin în vibratoare electromagnetice. Alteori particulele fine sînt separate prin centrifugare și sedimentare în diferite lichide sau prin atracție electrostatică etc. Un procedeu excelent îl constituie liofilizarea.

O îmbunătățire importantă a spectrului se obține dacă pulberea este încorporată într-un mediu cu indice de refracție cît mai apropiat de al sub-

stanței respective. În acest fel, valoarea indicelui relativ n tinde către 1 și valoarea produsului $(n-1) \cdot r$ scade.

Cele mai răspândite tehnici de încorporare a pulberilor sînt: *suspensia în nujol* (denumirea obișnuită a uleiului de parafină farmaceutic) și *pastilarea în bromură de potasiu*.

a. Suspensia în nujol. Se pulverizează fin cîteva miligrame de substanță și se amestecă într-un mojar de agat cu 1–3 picături de ulei de parafină pînă la obținerea unei suspensii omogene. Cu ajutorul unei spatule flexibile această suspensie este depusă pe o fereastră de clorură de sodiu sau bromură de potasiu pe care s-a așezat în prealabil un distanțier de circa 0,02 mm. Fereastra se așază pe o garnitură de hîrtie într-un suport pentru cuve demontabile (v. fig. II.40), se aplică deasupra o a doua fereastră, apoi o nouă garnitură de hîrtie, urmată de placa metalică superioară. Piulițele de fixare se strîng uniform și moderat. Spectrul se înregistrează utilizînd în fasciculul de referință, fie o fereastră de compensație fie un strat de nujol corespunzător. De obicei se renunță la compensație, deoarece din cauza absorbțiilor intense ale uleiului de parafină (v. fig. II.44) nu se pot folosi regiunile vibrațiilor de valență și de deformare CH (v. p. 189). Pentru studiul acestor regiuni se folosesc hidrocarburi complet halogenate [de exemplu hexaclor-butadienă, hexaclor-ciclopentadienă, perfluorokerosen (petrol perfluorurat), etc.].

Substanța poate fi de asemenea dispersată într-un lichid cu ajutorul ultrasunetelor sau prin adăugarea unui agent de dispersie. De exemplu, folosind stearat de aluminiu ca agent de dispersie s-au obținut suspensii în tetraclorură de carbon și în sulfură de carbon. Materialele care nu se pot pulveriza în condiții normale (cauciuc, materiale plastice, rășini sintetice etc.) se pot răci la temperaturi joase, fragmentîndu-se apoi cu un ciocan; fragmentele răcite sînt supuse unei pulverizări finale în mojar sau în vibrator.

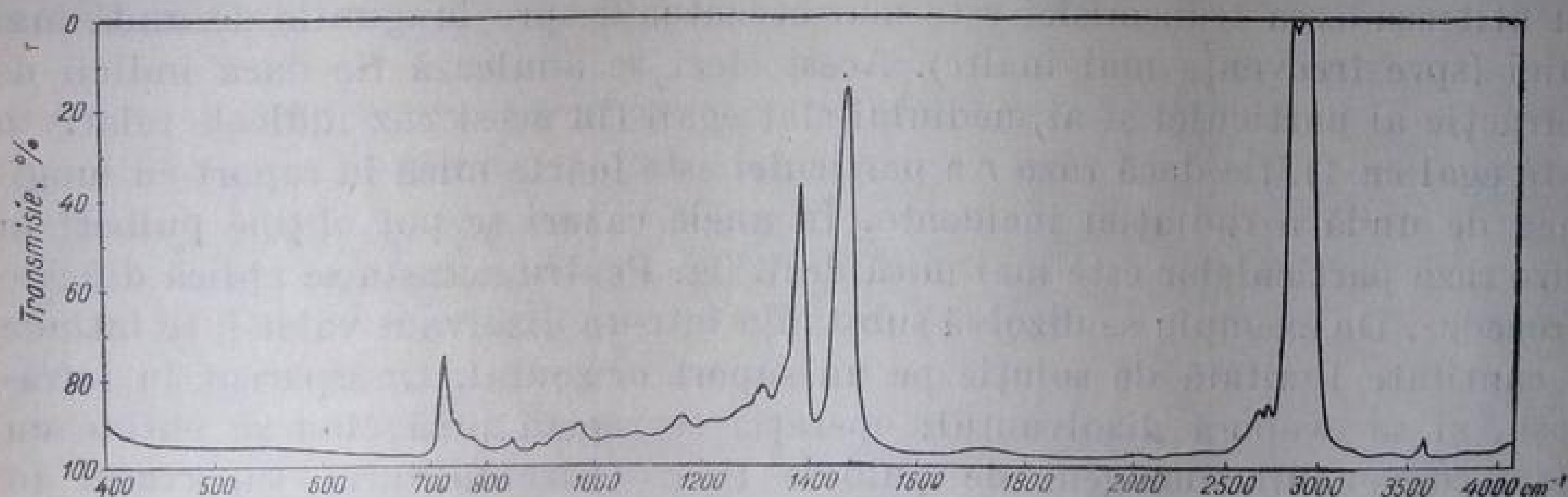


Fig. II. 44. Spectrul infraroșu al unui film lichid (0,02 mm) de nujol.

b. Pastilarea în bromură de potasiu. Acest procedeu se bazează pe plasticitatea bromurii de potasiu la presiuni nu prea înalte și pe faptul că această substanță nu absoarbe între 400 și 5000 cm^{-1} . Tehnica încorporării probei într-o pastilă de bromură de potasiu este următoarea: substanța de analizat, fin pulverizată, se aduce în celula unui vibrator împreună cu bromura de

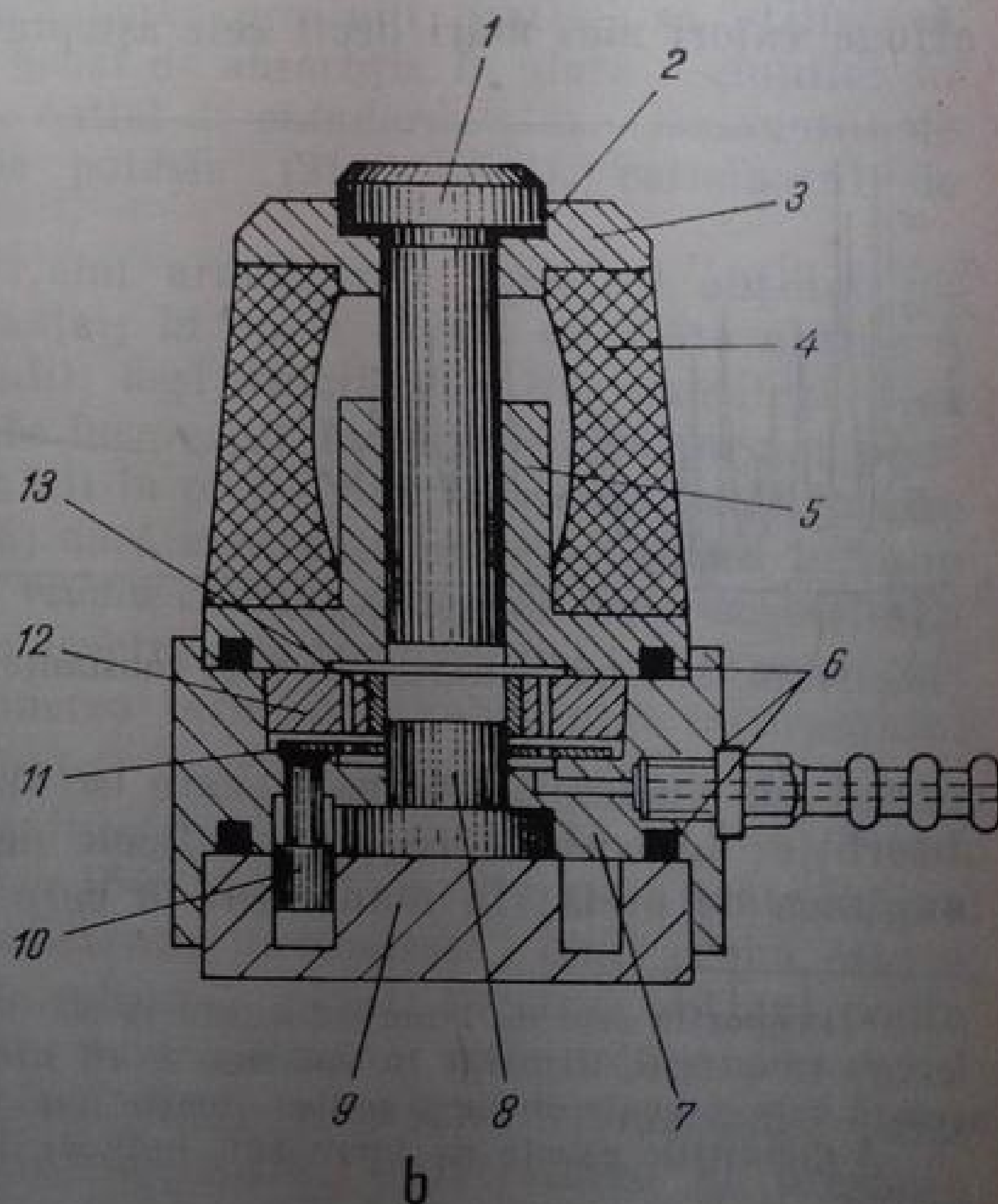


Fig. II.45. Matriță pentru pastilarea probelor:

a — matriță demontată; *b* — schema matriței; 1 — poanson superior; 2 — garnitură de etanșare; 3 — placă superioară; 4 — tampon de cauciuc; 5 — ghidaj; 6 — garnituri de cauciuc; 7 — corpul matriței; 8 — poanson inferior; 9 — placă inferioară; 10 — știft pentru deblocare; 11 — placă pentru deblocare; 12 — inel de rezistență; 13 — inelul pastilei.

potasiu¹ pulverizată și uscată în prealabil²; după câteva minute de amestecare, pulberea se introduce într-o matriță de oțel inoxidabil (v. fig. II.45) și se presează cu o forță de 10—12 tf/cm² timp de câteva minute³. Înainte și în timpul aplicării presiunii se evacuează aerul din matriță pentru a se evita apariția fisurilor datorite „exploziilor” aerului comprimat între particule, după încetarea presiunii. Pastila obținută trebuie să fie transparentă sau puțin translucidă. Proba este așezată într-un suport special; compensația se face cu o pastilă de bromură de potasiu pură. În funcție de dimensiunile matriței se pot obține pastile cu diametre de 12—25 mm care necesită 1—2 mg substanță de analizat. Se pot obține, de asemenea, pastile foarte mici, dreptunghiulare sau circulare cu diametrul de 1—3 mm; cantitatea de substanță necesară este, în acest caz, de ordinul microgramelor. Pentru înregistrarea spectrului este necesar să se utilizeze un microiluminator (v. p. 172 și fig. II.54). Microanalize de acest fel se execută mai ales în studiul produselor fitofarmaceutice și biochimice.

În locul bromurii de potasiu se poate folosi clorură sau iodură de potasiu, clorură de sodiu sau halogenuri de amoniu. Este posibilă de asemenea pastilarea în teflon. Acest material prezintă avantajul că nu este higroscopic.

În spectrele obținute prin tehnica pastilării în bromură de potasiu (ca și a suspensiei în nujol) pot fi observate trei aspecte caracteristice asociate cu mărimea particulelor și cu starea cristalină.

Primul dintre acestea (și cel mai frecvent) este scăderea progresivă a transmisiei spre frecvențele mai mari (v. p. 159 și fig. II.46).

Al doilea aspect caracteristic este efectul Christiansen: în vecinătatea imediată a unei benzi de absorbție, spre frecvențe mai înalte, transmisia atinge valori mai mari decât cele așteptate în mod normal. Fenomenul este

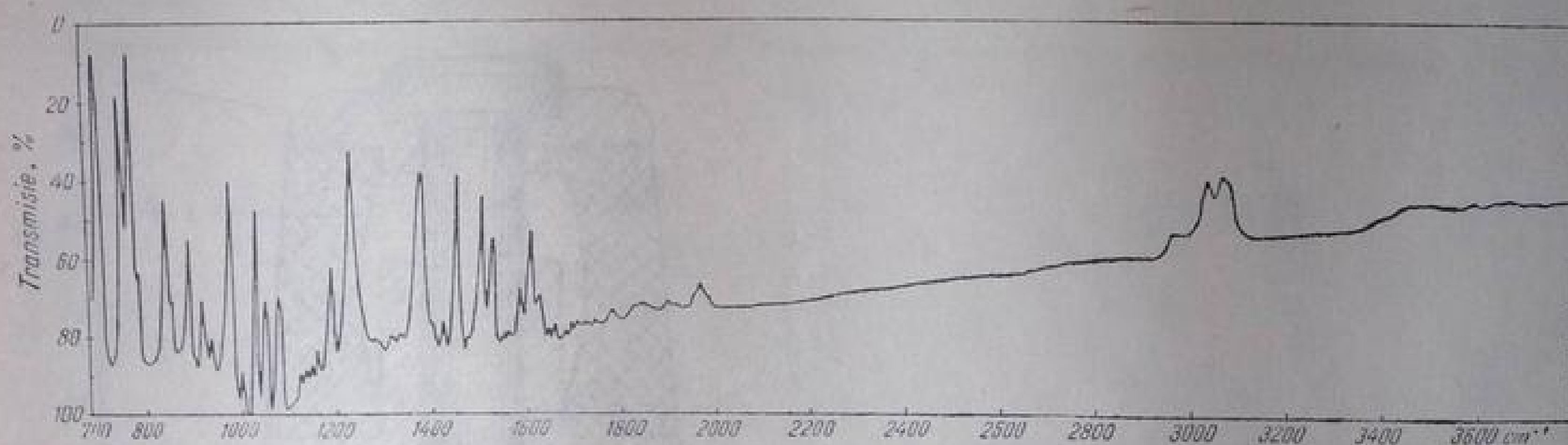


Fig. II.46. Spectrul infraroșu al unei substanțe solide pastilate în bromură de potasiu.

corelat cu dispersia anomală care se manifestă în regiunea unei benzi de absorbție; în această regiune indicele de refracție are o variație rapidă cu lungimea de undă. În momentul în care indicele de refracție al particulelor

¹ Proporția este de 1 mg substanță la 300—500 mg KBr.

² Amestecul, dizolvat în apă sau în alt dizolvant, poate fi de asemenea liofilizat. Pe această cale se poate obține o pulbere foarte fină, omogenă și bine uscată.

³ Condițiile exacte de lucru sînt indicate în instrucțiunile de folosire a matriței respective.

devine egal cu indicele de refracție al mediului, indicele relativ n (v. p. 159) este egal cu unitatea și difuziunea luminii nu se mai produce. În această situație spectrul arată, într-o regiune îngustă, o transmisie neobișnuită. În fig. II.47 este redată regiunea $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ din spectrul infraroșu al 1,2,3,4-tetrabrom-ciclobutanului, în care benzile sînt distorsionate printr-un efect Christiansen.

Al treilea aspect caracteristic posibil în spectrele infraroșii ale substanțelor în stare solidă este dispariția, apariția sau modificarea unor benzi. Aceste fenomene se pot datori fie unor transformări polimorfe provocate în timpul pulverizării sau presării, fie orientării substanței astfel încît direcția momentului de tranziție al unei vibrații să coincidă cu direcția de propagare a radiațiilor sau să prilejuiască fenomenul de *dicroism* (v. p. 176).

Analiza cantitativă a probelor pastilate este posibilă numai cu condiția unei standardizări riguroase a tehnicii de preparare. Precauțiile se referă în special la reproductibilitate, deoarece fenomenele care influențează reproductibilitatea (reflexiile, difuziunea radiațiilor, variațiile grosimii de strat) sînt greu controlabile. Pentru determinarea grosimii pastilei se utilizează de obicei standarde interne care au benzi de absorbție în afara regiunilor în care absoarbe substanța de analizat. Astfel de standarde sînt: tiocianatul de potasiu (2100 cm^{-1}), ferocianura de potasiu (2100 cm^{-1}), carbonatul de potasiu (875 cm^{-1}) etc.

În general, avantajele pastilării sînt următoarele: spectrul obținut nu conține decît benzile datorite substanței; în unele cazuri se poate obține o rezoluție mai bună decît în alte medii; deși dificilă, analiza cantitativă se poate efectua atunci cînd nu se poate face acest lucru sub alte forme; pierderile de energie prin difuziunea luminii în probă sînt mai mici decît în alte tehnici de preparare a probelor solide; dacă substanța nu se alterează în timp pastilele se pot păstra în exsicator vreme îndelungată; datorită stabilității mecanice a pastilelor se pot înregistra spectrele la temperaturi înalte sau joase sau se poate urmări chiar descompunerea termică a substanței încorporate.

Dezavantajele principale ale tehnicii pastilării sînt următoarele: datorită higroscopicității, pastila conține întotdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de apă care absoarbe la circa 1640 și 3340 cm^{-1} și care poate activa unele interacțiuni între matrice și substanța încorporată; cînd proba este o substanță ionizabilă poate avea loc un schimb de ioni; spectrul obținut poate să nu concorde cu spectrele înregistrate prin utilizarea altor tehnici; în cazul anumitor substanțe (de exemplu hidrocarburi aromatice condensate, acizi organici etc.) nu se obțin spectre satisfăcătoare; pulverizarea și presarea substanței pot conduce la modificări fizice sau chimice ale substanței; la pulve-

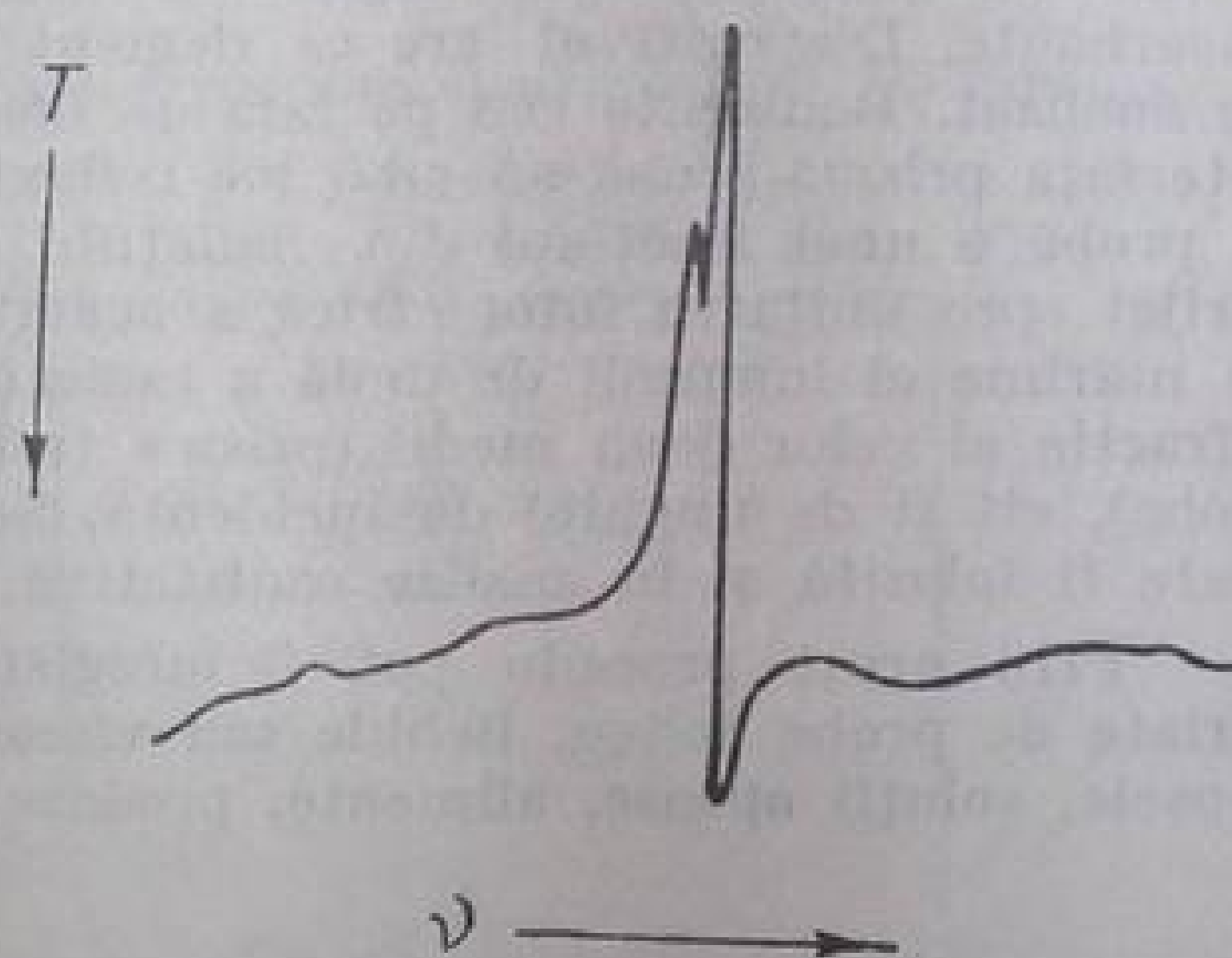


Fig. II. 47. Benzi νCH distorsionate prin efect Christiansen.

rizarea în mojar bromura de potasiu poate fi impurificată, prin abraziune, cu materialul mojarului.

În afara tehnicilor menționate există numeroase alte procedee de preparare a probelor care se aplică de la caz la caz. Astfel sînt: obținerea unor filme solide din soluții sau din topitură¹, prin presarea materialului sau trecerea prin valț, secționarea la microtom etc.

Prin folosirea unei tehnici noi, *reflexia totală atenuată*, pot fi analizate în infraroșu o serie de substanțe sau corpuri care nu pot fi prelucrate, cum și filme sau lichide puternic absorbante. Dispozitivul are ca element principal o prismă la baza căreia se presează proba de analizat. Radiațiile cad pe fața de incidență a prisme sub un unghi astfel ales încît la interfața prismă-probă să aibă loc reflexia totală. Fasciculul reflectat, atenuat prin absorbția în probă a unei fracțiuni din radiațiile incidente, iese prin fața opusă a prisme, apoi este dirijat spre unitatea fotometrică a aparatului. Adîncimea pătrunderii în probă este de ordinul de mărime al lungimii de undă a radiației absorbite și depinde atît de raportul indicilor de refracție ai celor două medii (prisma trebuie să aibă un indice de refracție mai mare decît proba), cît și de unghiul de incidență. Se folosesc prisme² de KRS-5, AgCl, Ge etc. Metoda poate fi folosită și în analiza cantitativă.

Prin acest procedu pot fi înregistrate spectrele infraroșii ale unei game extrem de variate de probe solide, lichide sau viscoase ca: sticle, materiale plastice, fibre, cauciucuri, vopsele, soluții apoase, alimente, produse biologice etc.

4. Dizolvanți pentru spectroscopia în infraroșu

Din cele arătate rezultă că, atunci cînd este posibilă, prepararea probei sub formă de soluție este preferabilă. În acest caz, problema de bază o constituie alegerea dizolvantului.

Un dizolvant folosit în infraroșu trebuie să aibă benzi cît mai puține și de intensitate mică, și să prezinte posibilități minime de interacțiune cu substanța dizolvată. Cu alte cuvinte, molecula dizolvantului trebuie să fie cît mai simetrică și nepolară.

Aceste condiții sînt îndeplinite de sulfura de carbon și tetraclorura de carbon. Utilizîndu-se sulfură de carbon (v. fig. II.48) și tetraclorură de carbon (v. fig. II.49) într-un sistem de compensație cu dublu fascicul se pot efectua, în bune condiții, înregistrări în aproape tot domeniul în care se fac determinările curente ($400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$). Regiunea îngustă în care acești dizolvanți absorb intens ($1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) poate fi acoperită de tetraclor-etilenă (v. fig. II.50).

Insolubilitatea sau solubilitatea insuficientă a multor compuși organici în dizolvanții menționați limitează folosirea acestora³. În aceste cazuri este

¹ De exemplu, analiza în infraroșu a naftalinei în stare solidă nu se poate efectua decît prin prepararea unui film solid din topitură. Orice altă metodă de preparare (pastilarea, suspensia în nujol etc.) nu dă rezultate satisfăcătoare.

² În unele dispozitive (de ex. dispozitivul ATR, Perkin-Elmer) prisma este înlocuită cu un cristal semicilindric.

³ Pentru mărirea solubilității se pot folosi unele adaosuri. De exemplu 0,5 pînă la 2% trietil-amină mărește solubilitatea acizilor în tetraclorură de carbon și în sulfură de carbon.

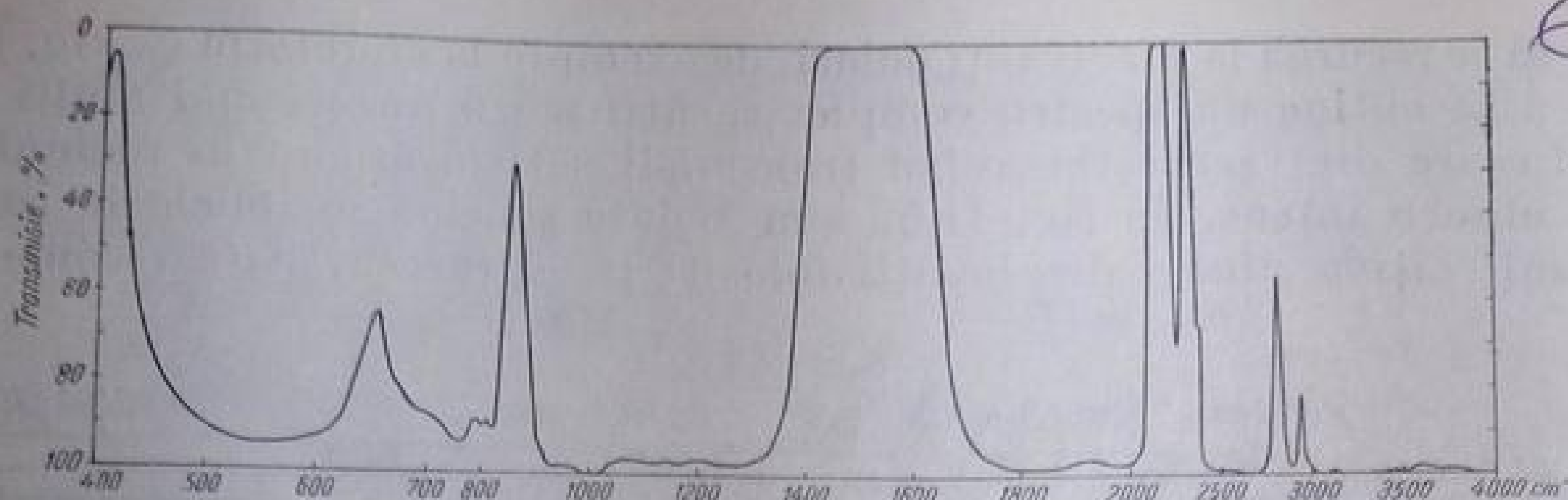


Fig. II. 48. Spectrul infraroșu al sulfurii de carbon (grosimea stratului $l=0,63$ mm).

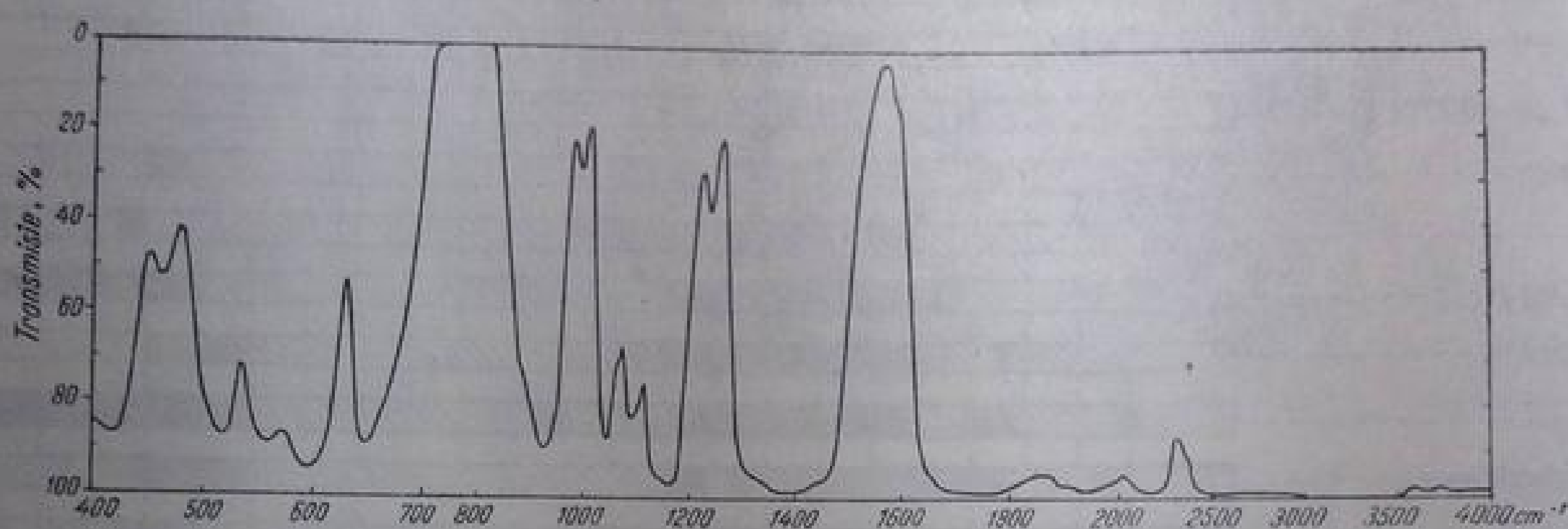


Fig. II. 49. Spectrul infraroșu al tetraclorurii de carbon ($l=0,63$ mm).

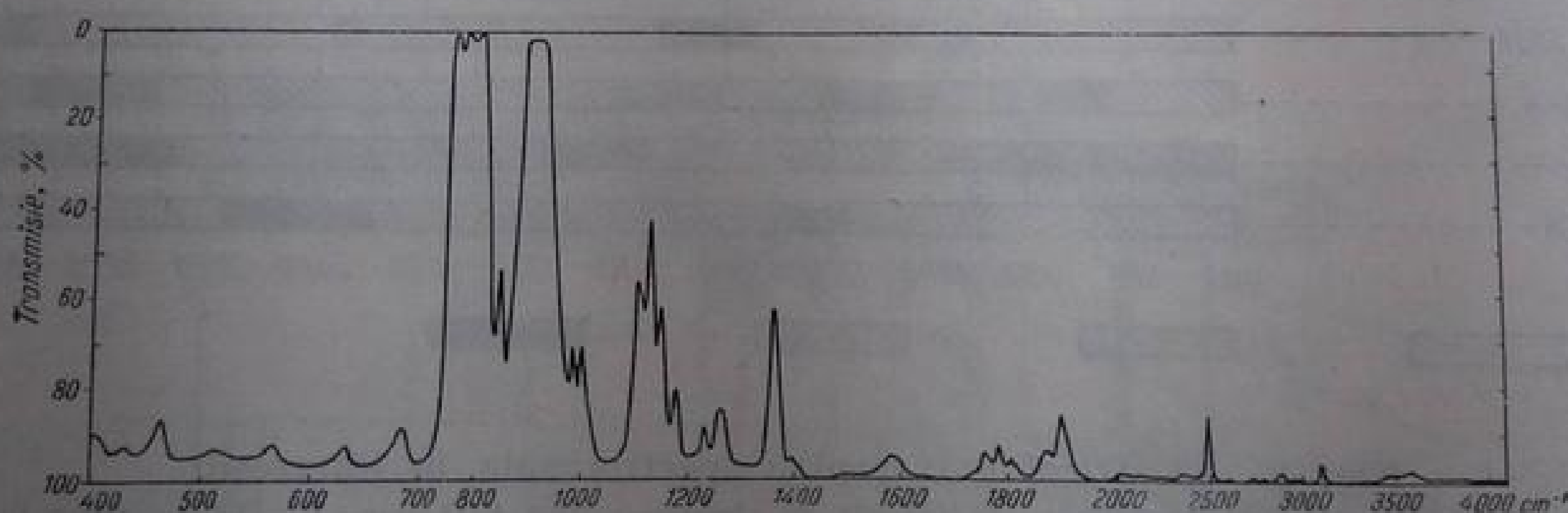


Fig. II. 50. Spectrul infraroșu al tetraclor-etilenei ($l=0,11$ mm).

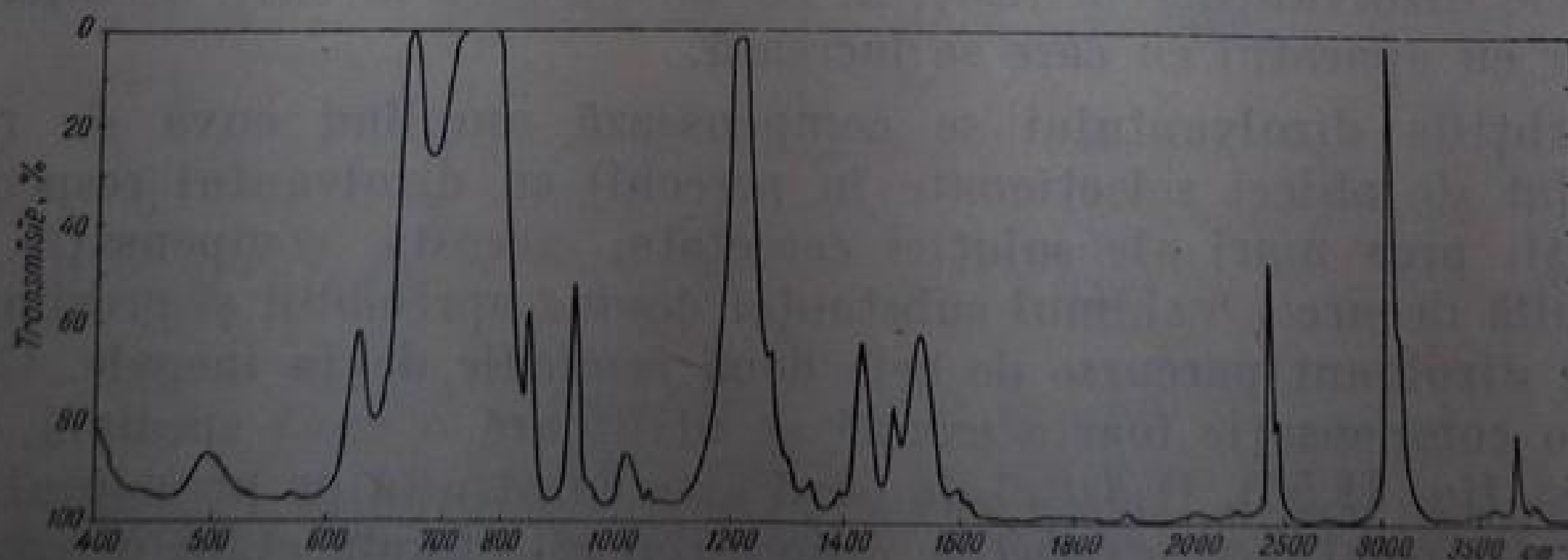


Fig. II. 51. Spectrul infraroșu al cloroformului ($l=0,11$ mm).

necesar să se recurgă la dizolvanți polari, de exemplu la cloroform (v. fig. II.51). Pentru a se obține un spectru complet se utilizează uneori mai mulți dizolvanți, fiecare dintre aceștia avînd transmisii satisfăcătoare în regiuni unde ceilalți absorb intens. În fig. II.52 sînt redată schematic zonele în care pot fi utilizați cîțiva dintre dizolvanții folosiți în infraroșu. Este recomandabil

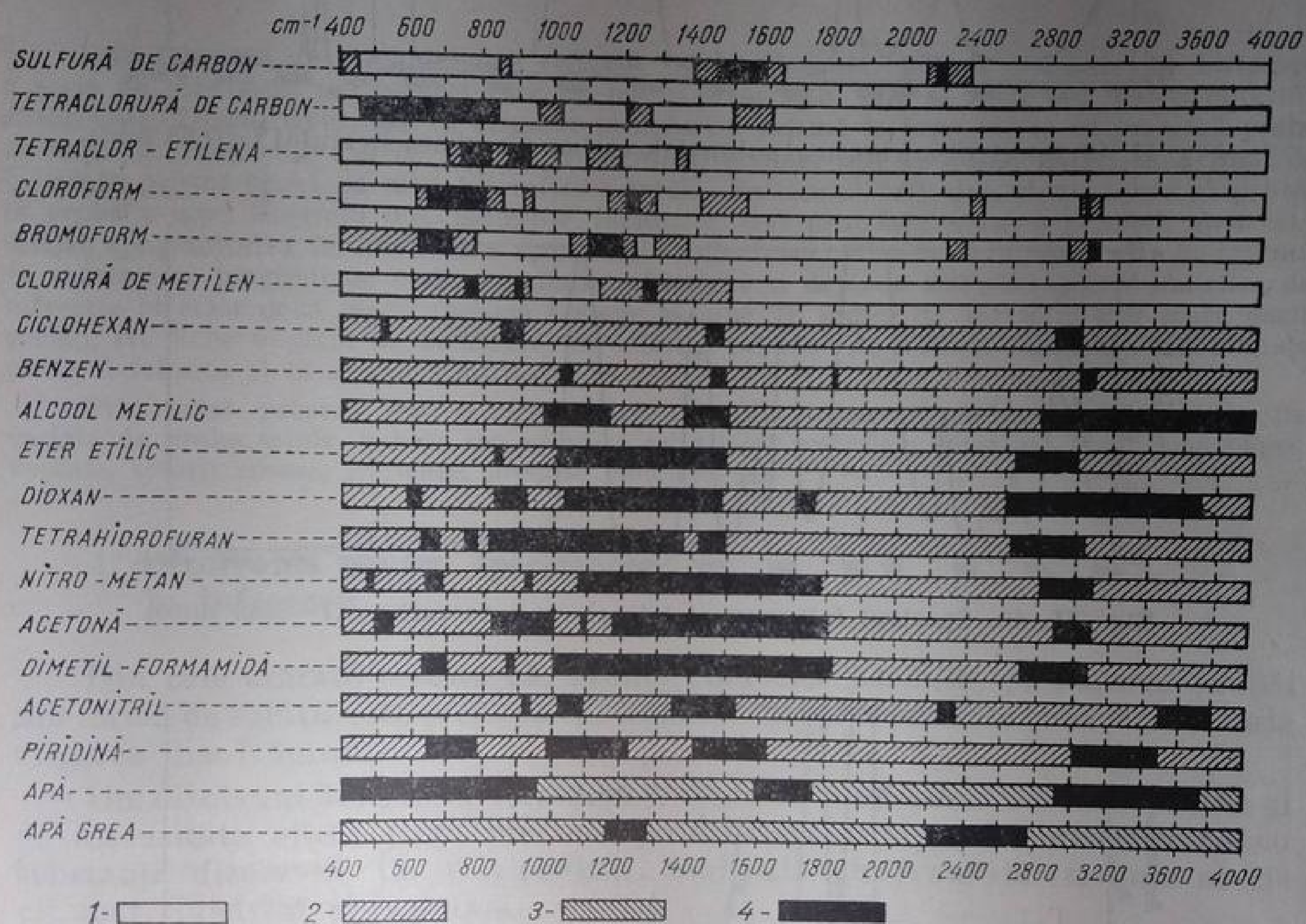


Fig. II. 52. Dizolvanți pentru spectroscopia în infraroșu:

1 — regiuni în care dizolvanțul poate fi folosit în straturi pînă la 1 mm; 2 — idem, pînă la 0,1 mm; 3 — idem, pînă la 0,01 mm; 4 — regiuni în care dizolvanțul nu poate fi folosit.

ca spectrele dizolvanților utilizați să fie înregistrate în cuve de diferite grosimi chiar cu aparatul cu care se lucrează.

Absorbțiile dizolvanțului se compensează umplînd cuva de referință (cuvele sînt de obicei selecționate în perechi) cu dizolvanțul respectiv. La concentrații prea mari ale soluției cercetate, această compensație nu mai este posibilă deoarece volumul substanței devine apreciabil și grosimile straturilor de dizolvanț parcurse de cele două fascicule devin inegale. Cînd este necesară o compensație foarte exactă se utilizează o cuvă specială, cu *strat variabil* (v. fig. II.53). O astfel de cuvă este construită pe principiul seringii cu piston. La unul dintre capetele cilindrului este fixată etanș o fereastră de NaCl sau KBr; cealaltă fereastră formează capul pistonului a cărui poziție

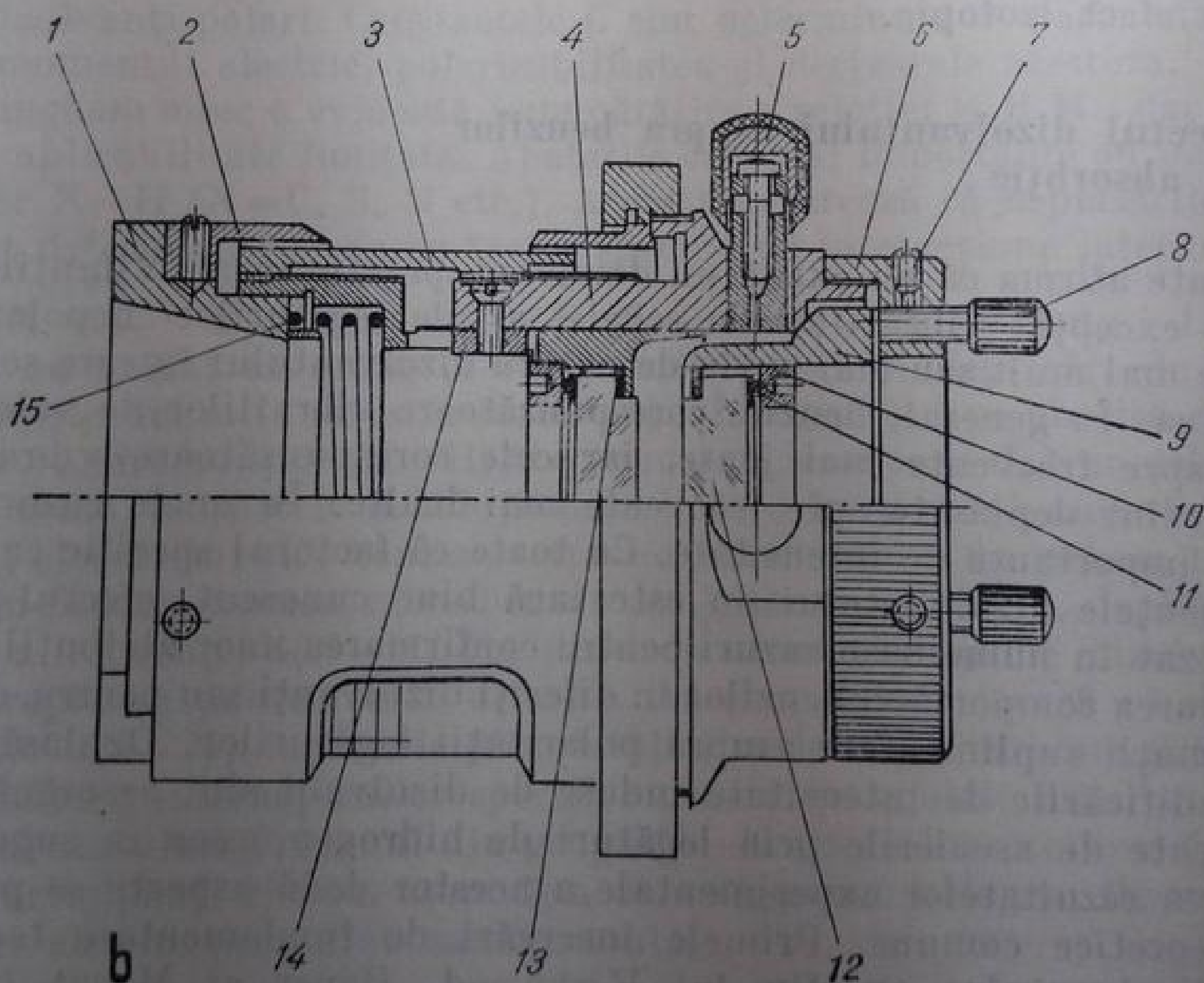
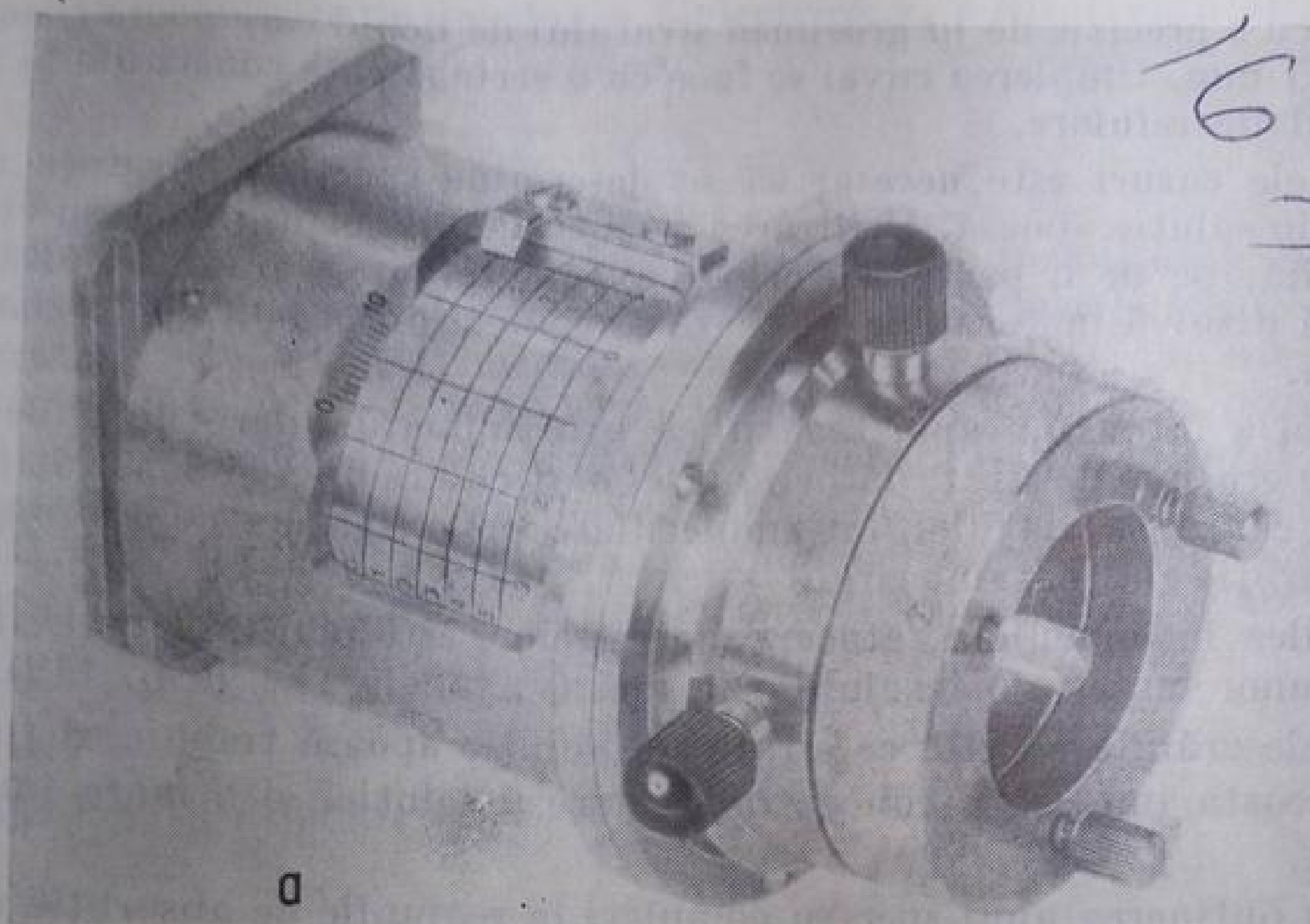


Fig. II. 53. Cuvă cu strat variabil:

a — aspect exterior; *b* — schemă;

1 — ghidaj; 2 — carcasă; 3 — tambur pentru fixarea grosimii stratului;
4 — cilindru; 5 — capac de închidere; 6 — inel de fixare; 7 — șuruburi de
fixare; 8 — șuruburi de reglaj; 9 — suport inelar posterior; 10 — suport inelar
anterior; 11 — inel intermediar; 12 — fereastra cuvei; 13 — garnitură de etan-
șare; 14 — arc pentru fixare; 15 — arc de presiune (Carl Zeiss-Jena).

stabilește cu o precizie de 1μ grosimea stratului de lichid care poate fi cuprinsă între 0 și 5 mm. Umplerea cuvei se face cu o seringă care constituie în același timp vasul de refulare.

În unele cazuri este necesar să se determine spectrul infraroșu al unei substanțe în soluție apoasă. Utilizarea apei ca dizolvant în infraroșu este dificilă datorită, pe de o parte, absorbțiilor sale intense, iar pe de altă parte, faptului că dizolvă materialele din care se confecționează în mod uzual ferestrele cuvei.

Absorbția intensă a apei se explică prin numărul mare de molecule pe unitatea de grosime de strat, datorit masei moleculare mici și densității relativ mari. Din cauza asociațiilor intermoleculare prin legături de hidrogen benzile de absorbție ale apei sînt largi.

Al doilea inconvenient, atacarea ferestrelor, este mai ușor de evitat prin utilizarea unor materiale insolubile în apă (v. tabela II.1 la p. 119).

Din cele arătate rezultă că stratul de soluție apoasă trebuie să fie foarte subțire; aceasta implică o concentrație mare a soluției și o mare imprecizie cantitativă.

Pentru obținerea unui spectru complet, în regiunile de absorbție maximă a apei se utilizează apa grea, ale cărei benzi sînt deplasate la frecvențe mai joase prin efect izotopic.

5. Efectul dizolvantului asupra benzilor de absorbție

Se poate afirma că nu există un dizolvant practic inert. Vibrațiile moleculare, cu excepția vibrațiilor de schelet și ale legăturilor nepolare, sînt influențate mai mult sau mai puțin de natura dizolvantului în care se execută determinarea. În general, benzile corespunzătoare vibrațiilor de valență sînt deplasate spre frecvențe mai joase, iar cele corespunzătoare vibrațiilor de deformare sînt deplasate spre frecvențe mai înalte. În unele cazuri au loc modificări importante de intensitate. Cu toate că factorul specific care determină influențele dizolvantului nu este încă bine cunoscut, efectul observat a fost utilizat în numeroase cazuri pentru confirmarea unor atribuții nesigure prin observarea comportării benzilor în diferiți dizolvanți sau pentru obținerea unor informații suplimentare asupra polarității legăturilor. Deplasările benzilor și modificările de intensitate induse de dizolvant sînt asemănătoare cu cele provocate de asocierile prin legături de hidrogen, ceea ce sugerează că interpretarea rezultatelor experimentale a acestor două aspecte se poate face pe baze teoretice comune. Primele încercări de fundamentare teoretică a efectelor dizolvantului aparțin lui Kirkwood, Bauer și Magat (K.B.M.). Luînd ca model un oscilator biatomic în mediul continuu format de dizolvant, acești autori consideră că modificarea frecvenței oscilatorului este datorită polarizării instantanee a moleculelor de dizolvant, indusă de dipolul oscilant al moleculei dizolvate. Deplasarea relativă a frecvenței $\Delta\nu/\nu$ se consideră în raport cu frecvența oscilatorului în fază de vapori $[\Delta\nu/\nu = (\nu_{vap} - \nu_{sol})/\nu_{vap}]$

și se exprimă în funcție de constanta dielectrică ϵ_0 a dizolvantului prin relația K.B.M.:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \quad (\text{II.41})$$

În această relație C este o constantă determinată de dimensiunile și proprietățile electrice ale oscilatorului dipolar în soluție. Verificările făcute de Josien și colaboratorii au arătat că, în multe cazuri, relația (II.41) nu este valabilă. O înlocuire a constantei dielectrice cu indicele de refracție al dizolvantului nu aduce decât o oarecare îmbunătățire la aplicarea relației în cazul dizolvanților nepolari; în cazul dizolvanților polari se înregistrează abateri considerabile. Relația (II.41) a fost extinsă de Buckingham în urma unei analize mecanic cuantice. Forma simplificată a relației lui Buckingham este:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + \frac{1}{2} C_2 \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) + \frac{1}{2} C_3 \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right), \quad (\text{II.42})$$

pentru dizolvanți nepolari și:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2 \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) + C_3 \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 - 1} \right), \quad (\text{II.43})$$

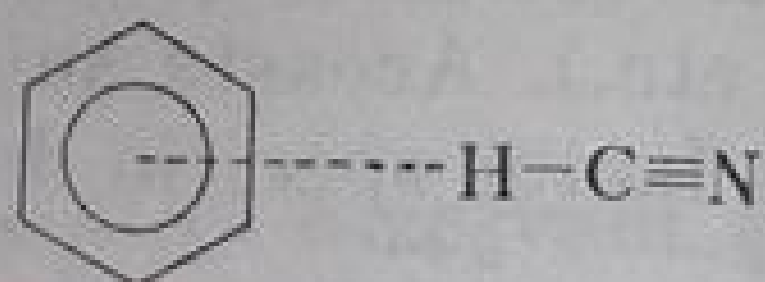
pentru dizolvanți polari. Constantele C sînt determinate de parametrii oscilatorului, momentul electric, polarizabilitatea și derivatele acestora. Relațiile lui Buckingham aduc o evidentă îmbunătățire a relației K.B.M., dar continuă să aibă o aplicabilitate limitată. Abaterile cele mai importante au loc în cazul legăturilor $X-H$ ($X=C, S, N$ etc.). Aceasta sugerează că deplasările de frecvență sînt determinate și de un factor specific de interacțiune intermoleculară de tipul $X-H \cdots S$ sau $X-Y \cdots S$ ($S =$ dizolvant). Bellamy, Hallam și Williams au arătat că grupe $X-H$ diferite prezintă deplasări de frecvență similare într-o anumită serie de dizolvanți. Înregistrînd pe abscisă deplasarea relativă $\Delta\nu/\nu$ a frecvenței $\nu(X-H)$ la compuși ca decaboranul, N -metil-uretanul, fenolul și acidul clorhidric în soluții diluate în diferiți dizolvanți (tetraclorură de carbon, cloroform, clor-benzen, tetraclor-etan, sulfură de carbon, tetrabrom-etan, brom-benzen, benzen, nitro-benzen etc.), iar pe ordonată, deplasarea relativă $\Delta\nu/\nu$ a frecvenței $\nu(N-H)$ din pirol, în aceeași serie de dizolvanți, s-au obținut drepte cu pante foarte diferite. Aceasta demonstrează că deplasările frecvențelor $\nu(X-H)$ depind de proprietățile moleculei dizolvate și se datoresc în mare măsură interacțiunilor specifice dintre moleculele dizolvate și moleculele dizolvantului. Protonul din grupa $X-H$ poate interacționa fie cu electronii neparticipanți ai unui atom de azot, oxigen sau halogen, fie cu electronii π ai unui sistem nesaturat sau aromatic:



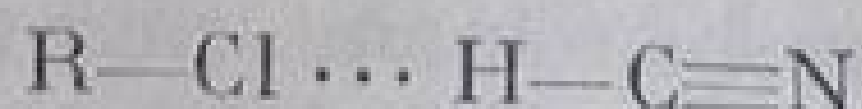
Tranziția continuă (observată în toate cazurile) de la soluții în dizolvanți polari (în care interacțiunea se manifestă cu certitudine printr-o legătură de hidrogen) la soluții în dizolvanți nepolari (în care interacțiunea este de natură

electrostatică) arată că tipul de interacțiune este același pentru toate legăturile X—H; deplasările relative $\Delta\nu/\nu$ depind numai de energia de interacțiune. Interacțiunile specifice pot fi puse în evidență și în amestecuri de dizolvanți. Dacă s-ar admite că factorul determinant al deplasării relative este exclusiv o proprietate globală a mediului, ar trebui să apară o singură bandă a cărei deplasare ar depinde de compoziția amestecului de dizolvanți. În realitate se pot distinge mai multe benzi ale căror poziții sînt apropiate de cele observate în fiecare dizolvant în parte. Interacțiunea este competitivă, deoarece intensitatea benzii corespunzătoare asociației cu cel mai puternic acceptor de proton aflat în amestecul de dizolvanți crește pe măsură ce concentrația acestuia crește. Măsurări cantitative în astfel de sisteme pot constitui un mijloc de evaluare a puterii acceptoare de protoni a dizolvanților utilizați.

Rezultatele obținute de Thompson și colaboratorii cu molecule relativ simple, cum sînt HCN, DCN, CH₃CN, CCl₃CN, C₆H₅CN, (CH₃)₂N·CN etc. concordă cu datele lui Bellamy, Hallam și Williams. „Ordinea dizolvanților” este aceeași pentru grupele C—H, C—D, N—H, B—H etc. Thompson și colaboratorii au măsurat deplasările relative ale frecvențelor $\nu_{\text{C—H}}$ și $\nu_{\text{C—D}}$ din HCN și DCN într-un număr mare de dizolvanți halogenați R—Hlg. Ei au obținut relații liniare între frecvențele $\nu_{\text{C—H}}$ și $\nu_{\text{C—D}}$ și constanta σ^* Taft¹. Aceasta sugerează că densitatea de electroni la atomul de halogen este un factor important în determinarea atracției moleculei dizolvate prin intermediul protonului respectiv. Cînd se utilizează ca dizolvant o hidrocarbură aromatică, interacțiunea pare să aibă loc prin intermediul electronilor π ai nucleului aromatic:



$\nu_{\text{C—H}}$ și $\nu_{\text{C—D}}$ variază liniar cu suma $(\sigma_I + \sigma_R)$ a efectelor inductiv și mezomer ai substituentului (această sumă poate fi considerată ca o măsură aproximativă a densității de electroni în centrul inelului aromatic). Cînd se utilizează dizolvanți aromatici halogenați, interacțiunea pare să aibă loc prin intermediul atomului de halogen:



În cazul grupelor C=O și C≡N, importanța proprietăților dielectrice ale dizolvantului este mai mare decît în cazul grupelor X—H. Grupele C=O și C≡N pot fi tratate cu o mai bună aproximație în termenii relației K.B.M. În amestecuri de dizolvanți nu se mai pot pune în evidență, decît în rare cazuri, benzile datorite interacțiunilor competitive. Grupele C—Hlg se comportă asemănător cu grupele X=O.

Pentru determinarea importanței relative a efectului dielectric și a interacțiunilor intermoleculare specifice, Thompson propune adăugarea unui al patrulea termen, $C_4\sigma^*$, în relația lui Buckingham. În relația astfel modificată

¹ Factorul σ^* Taft este definit de reactivitatea acizilor carboxilici alifatici. El este o măsură a puterii inductive a radicalului R.

termenii conținând constantele C_2 și C_3 sînt corelați cu efectul dielectric, iar termenul conținând constanta $C_4\sigma^*$ este corelat cu interacțiunile specifice. Concluzia principală a autorilor este că în cazul vibrațiilor $\nu\text{C}-\text{H}$, interacțiunile specifice cu dizolvantul sînt mult mai importante decît efectul dielectric, în timp ce în cazul vibrațiilor $\nu\text{C}=\text{O}$ situația este inversă.

Toate cazurile menționate s-au referit la moduri de vibrație pure, neafectate de influențe exterioare, ca interacțiuni sterice, sau de cuplaj vibrațional. Interacțiunile sterice sau cuplajul vibrațiilor pot aduce modificări importante în comportarea grupelor considerate, în diferiți dizolvanți.

Datorită dificultăților tehnice în obținerea unor valori comparabile ale intensității benzilor, nu s-au putut stabili reguli în legătură cu efectul dizolvantului asupra intensității absorbțiilor diferiților cromofori vibraționali. În această privință se pot face totuși unele observații: trecerea din fază de vapori în soluție cu un dizolvant nepolar este în general însoțită de o creștere a intensității benzilor (în unele cazuri această creștere este foarte accentuată); nu au fost înregistrate regularități în variația intensității cu dizolvantul; în general, forma benzii este dependentă de dizolvant; în multe cazuri s-a observat un paralelism între modificarea intensității și deplasarea de frecvență.

Tehnica variației dizolvantului poate fi folosită cu succes la confirmarea sau infirmarea unor atribuții nesigure. De exemplu, Bellamy și Rogasch au demonstrat pe această cale că banda de la 1590 cm^{-1} din 4-piridonă este datorită grupei carbonil, în timp ce banda de la 1650 cm^{-1} este datorită dublelor legături $\text{C}=\text{C}$, mai puțin polare. Aceiași autori au revizuit atribuțiile grupei $\text{C}=\text{S}$ folosind tehnica variației dizolvantului. Prin metoda lui Bellamy, Hallam și Williams se pot obține indicații prețioase pentru atribuirea frecvențelor în cazul unor legături de același tip. După cum s-a arătat, comportarea unor astfel de legături într-o serie de dizolvanți este similară, dar pantele dreptelor obținute sînt diferite. De exemplu, autorii au stabilit că valorile pantei în cazul grupelor $\text{C}=\text{O}$ din cetone sînt apropiate de unitate, în timp ce grupele $\text{C}=\text{O}$ din amide și uretani (care au frecvențe comparabile cu ale cetonei) au pante cuprinse între 0,4 și 0,6.

Scopul final al tuturor metodelor aplicate pentru cunoașterea factorilor care determină poziția și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu este cunoașterea și posibilitatea de a prevedea comportarea spectrală a diferitelor substanțe în funcție de proprietățile structurilor electronice ale moleculei și de proprietățile dielectrice ale mediului în care acestea sînt dizolvate.

* * *

O analiză critică a tehnicilor de preparare a probelor pentru spectrofotometrie în infraroșu duce la următoarele concluzii:

1) Orice substanță poate fi studiată în infraroșu, cel puțin în una din cele trei stări de agregare. În general, cantitatea de probă necesară este foarte mică. De cele mai multe ori, substanța poate fi recuperată.

2) Starea fizică ideală a probei de analizat este starea gazoasă. În marea majoritate a cazurilor substanțele organice nu pot fi aduse în această stare.

Chiar în cazul în care este posibilă, analiza substanței organice în stare gazoasă prezintă dificultăți, mai ales la aprecierea intensității benzilor de absorbție.

3) Starea lichidă este practic cea mai adecvată pentru analiza în infra-roșu. Lichidele pure sau substanțele dizolvate în dizolvanți apropriați pot fi manipulate cu ușurință, iar rezultatele obținute sînt reproductibile. Datorită faptului că lichidele pure absorb în general foarte intens, se preferă analiza lor în soluție. La interpretarea rezultatelor trebuie să se țină totdeauna seamă de efectele dizolvantului utilizat asupra poziției, formei și intensității benzilor de absorbție.

4) Substanțele se analizează în stare solidă numai dacă nu pot fi aduse în soluție sau pentru a se obține informații suplimentare în legătură cu structura moleculară.

CAPITOLUL 3

DISPOZITIVE SPECIALE

1. Dispozitiv pentru microanaliză

Uneori dimensiunile probei sînt mai mici decît secțiunea utilă a cuvei sau a suportului respectiv (v. p. 132). În aceste cazuri, o parte din radiații trec pe lîngă probă și valorile extincției măsurate sînt mai mici decît cele reale¹. Pînă la o anumită limită (determinată de pierderea de energie), erorile pot fi evitate reducîndu-se în mod egal, prin ecranare, secțiunea ambelor fascicule. Cînd dimensiunile probei sînt prea mici este necesar să se utilizeze un dispozitiv care să concentreze energia întregului fascicul pe suprafața probei. În fig. II.54 este redat dispozitivul de microiluminare adaptabil la spectrofotometrul UR 10. Cu ajutorul acestui dispozitiv se poate efectua microanaliza probelor lichide sau solide. Un sistem de lentile (4a, 4b, 7a și 7b) formează în planul secțiunii principale a probei imaginea sursei, micșorată de patru ori. Secțiunea utilă a microcuvei (prin care trece, nemodificat, întregul fascicul de radiații) are dimensiunile maxime $0,8 \times 4 \text{ mm}^2$. Microcuvele livrate împreună cu dispozitivul au o secțiune de $1 \times 4 \text{ mm}^2$ și o grosime a stratului de 1 mm (deci un volum de $4 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$). Micropastilele de bromură de potasiu trebuie să aibă un diametru minim de 3,5 mm. Pentru obținerea unei pastile cu grosimea de 1 mm se întrebuintează 25 mg KBr. Cantitatea de probă necesară este de ordinul a 10 μg . Transmisia microiluminatorului fără cuvă este de 55—65%. Pierderile de intensitate se datoresc, în cea mai mare parte, reflexiilor pe suprafețele lentilelor.

În comerț se găsesc de asemenea, sub denumirea improprie de *microscop*, dispozitive de microiluminare (microiluminatoare) în care se utilizează oglinzi în locul lentilelor.

La utilizarea microiluminatoarelor trebuie să se țină seamă de o serie de factori care pot influența nefavorabil rezultatele. Astfel, convergența razelor

¹ Are loc așa-numita „diluție spectrală“.

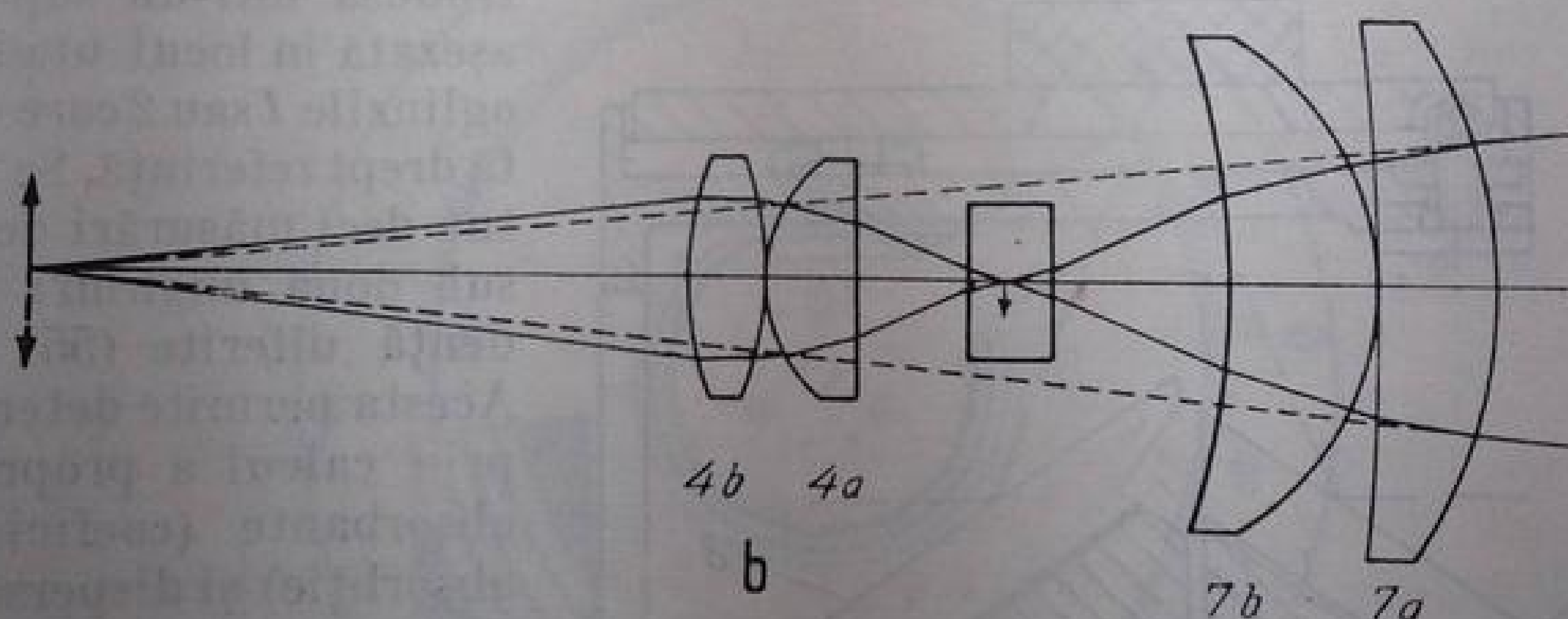
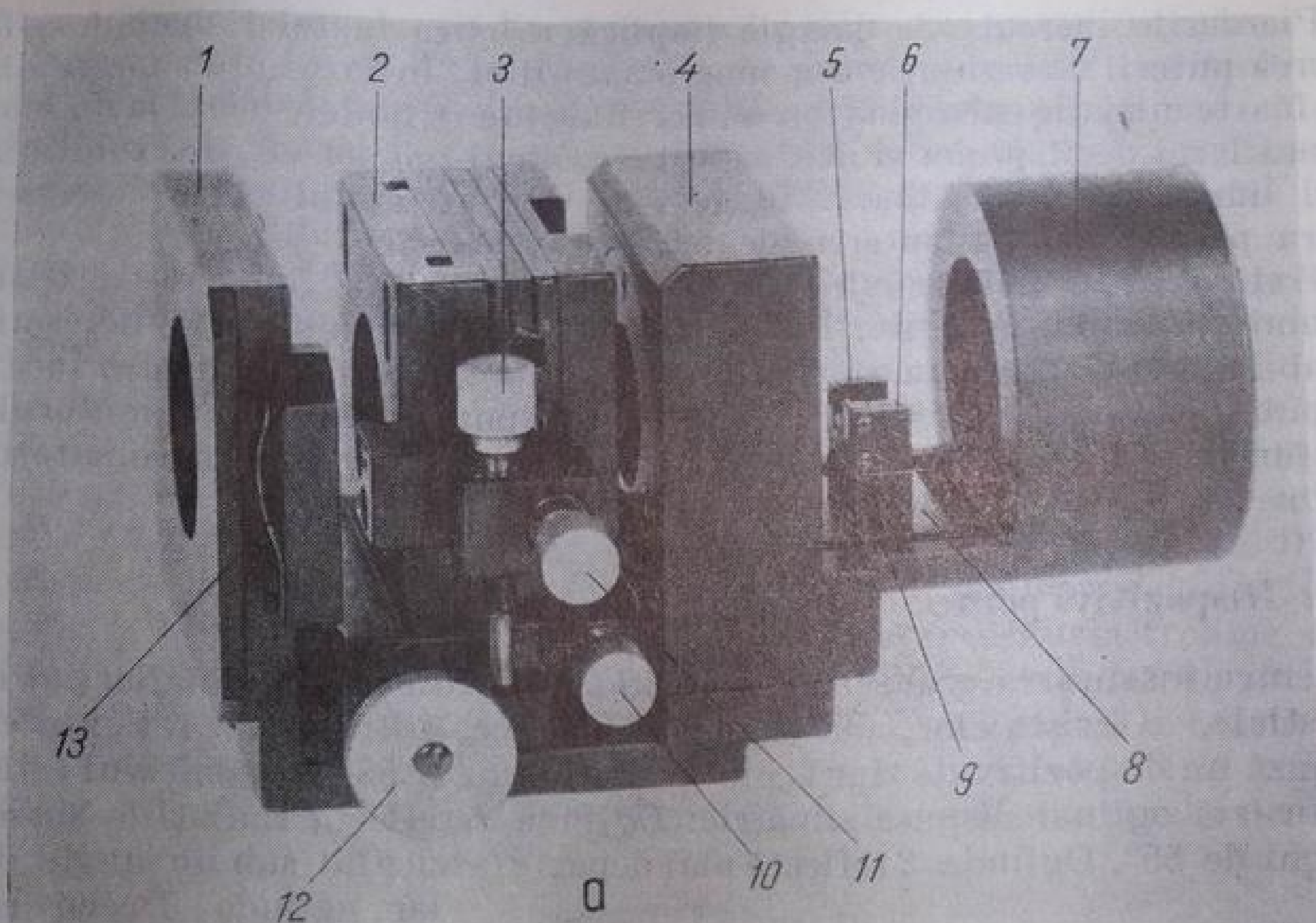


Fig. II. 54. Microiluminator:

a — aspect exterior; b — schemă;

1 — suport de fixare; 2 — sistemul de reglaj optic; 3 — reglaj vertical; 4 — corpul lentilelor 4a și 4b; 5 — suport-ecran în formă de U; 6 — arc lamelar pentru fixarea microcuvei; 7 — corpul lentilelor 7a și 7b; 8 — masa probei pe care se așază suportul microcuvei 9 (placa mesei se prelungește sub corpul lentilelor 4, fixându-se în sistemul de reglaj optic); 9 — suportul microcuvei; 10 — reglaj (rotire) în jurul axei optice; 11 — reglaj orizontal, perpendicular pe axa optică; 12 — reglaj orizontal de-a lungul axei optice; 13 — arc lamelar pentru fixarea dispozitivului (Carl Zeiss-Jena).

face ca stratul de substanță parcurs să fie mai mare decât grosimea probei deoarece, în afară de raza centrală, toate celelalte raze parcurg în probă drumuri oblice cu atât mai lungi cu cât sînt mai periferice. Aceasta face ca valorile extincției măsurate să fie mai mari decât cele reale. Corecțiile necesare depind pe de o parte, de indicele de refracție și de absorbția probei, iar pe de altă parte de convergența razelor.

Pierderile inerente de energie implică mărirea fantelor ducând astfel la scăderea puterii de rezoluție a monocromatorului. În cazul probelor de dimensiuni foarte mici (de exemplu fibre sau cristale mici), fantele pot fi la un moment dat mai largi decât proba și atât raportul semnal-zgomot cât și rezoluția ating valori limită nesatisfăcătoare. În general este preferabil să se mărească, în măsura posibilităților, puterea de emisie a sursei.

Trebuie să se țină seamă de faptul că unele probe (mai ales preparatele biochimice) sînt termolabile. În unele cazuri se recomandă să se determine în prealabil punctul de topire al probelor care urmează să fie analizate. Încălzirea prea puternică a probei se poate evita prin dispunerea microiluminatorului nu între sursă și fanta de intrare, ci între fanta de ieșire a monocromatorului și detector.

2. Dispozitiv pentru reflectometrie

Pentru măsurarea gradului de reflexie în infraroșu al oglinzilor, al diferitelor sticle, al cristalelor, materialelor plastice, filtrelor de reflexie etc. se utilizează un dispozitiv de tipul celui redat în fig. II.55. Dispozitivul este compus din trei oglinzi dispuse simetric. Oglinda 1 reflectă radiațiile sursei sub un unghi de 55° . Oglinda 2 reflectă mai departe fasciculul sub un unghi de 20° ,

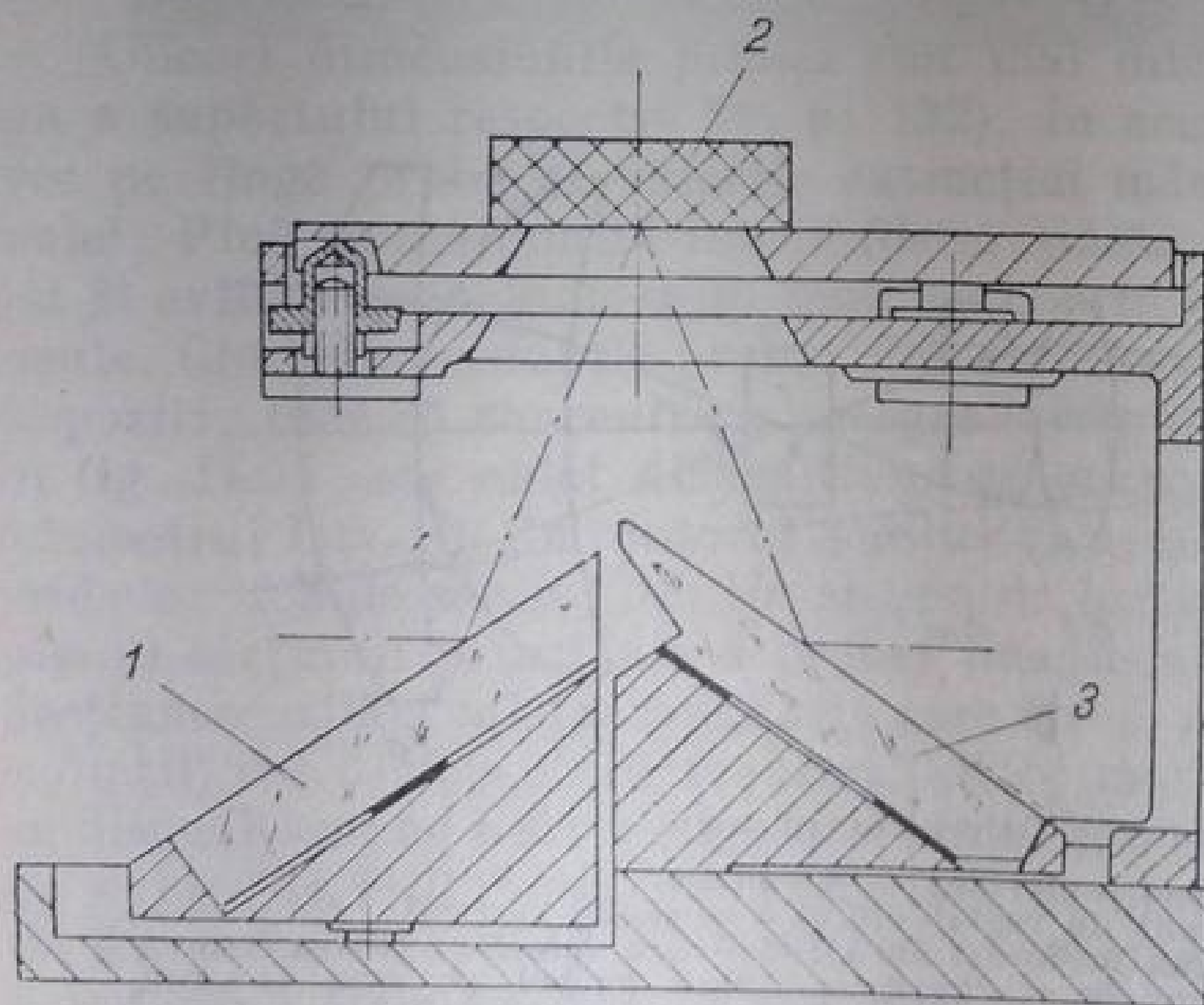


Fig. II. 55. Dispozitiv pentru reflectometrie:
1 — oglindă standard; 2 — proba; 3 — oglindă plană
(Carl Zeiss-Jena).

iar oglinda 3 redă razelor direcția inițială. Proba, introdusă într-un suport, este așezată în locul uneia dintre oglinzile 1 sau 2 care este luată drept referință. Se pot efectua deci măsurări de reflexie sub două unghiuri de incidență diferite (55° și 20°). Acesta permite determinarea prin calcul a proprietăților absorbante (coeficientul de absorbție) și dispersante (indicele de refracție) ale probei. Pentru obținerea unor rezultate bune este necesar ca puterea de reflexie a probei să fie suficient de diferită la fiecare din cele două unghiuri de incidență.

3. Dispozitiv pentru atenuarea fasciculului de referință (diafragmă de compensație)

Diferitele pierderi de energie prin reflexie, absorbție sau difuziune, datorită probei sau dispozitivelor descrise mai sus, duc la apariția unei absorbții de fond care provoacă mai mult sau mai puțin deformarea spectrului. Probele

tulburi, suspensiile, unele probe pastilate în KBr etc. pot difuza (mai ales în domeniul numerelor de undă mari) atât de puternic lumina, încît chiar în regiunile lipsite de absorbție înregistratorul arată numai cîteva procente de transmisie. Situații similare se creează în cadrul substanțelor cu o absorbție de fond accentuată sau în cazul probelor de dimensiuni reduse care fac necesară ecranarea fascicului respectiv.

Deplasarea spectrului în regiunea inferioară a ordonatei micșorează precizia citirii numerelor de undă și face să crească eroarea relativă în determinarea transmisiei procentuale. Într-un aparat cu două fascicule, pierderile de intensitate în fasciculul probei pot fi compensate prin atenuarea fasciculului de referință. Prin aceasta se aduce spectrul în toată lățimea hîrtiei înregistratoare. Pentru atenuarea fasciculului de referință se pot folosi site metalice cu ochiuri de diferite mărimi, mici jaluzele special construite sau diafragme de diferite tipuri. Este de la sine înțeles că factorul de atenuare al dispozitivului folosit trebuie să fie independent de numărul de undă, iar transmisia trebuie să fie fin reglabilă într-un domeniu cît mai larg. În fig. II.56 este redat dispozitivul de atenuare folosit la spectrofotometrul UR 10. Piesa principală a acestui dispozitiv este diafragma 1, identică cu diafragma de măsură folosită în unitatea fotometrică a aparatului (v. fig. II.4). Această diafragmă este fixată pe un ax

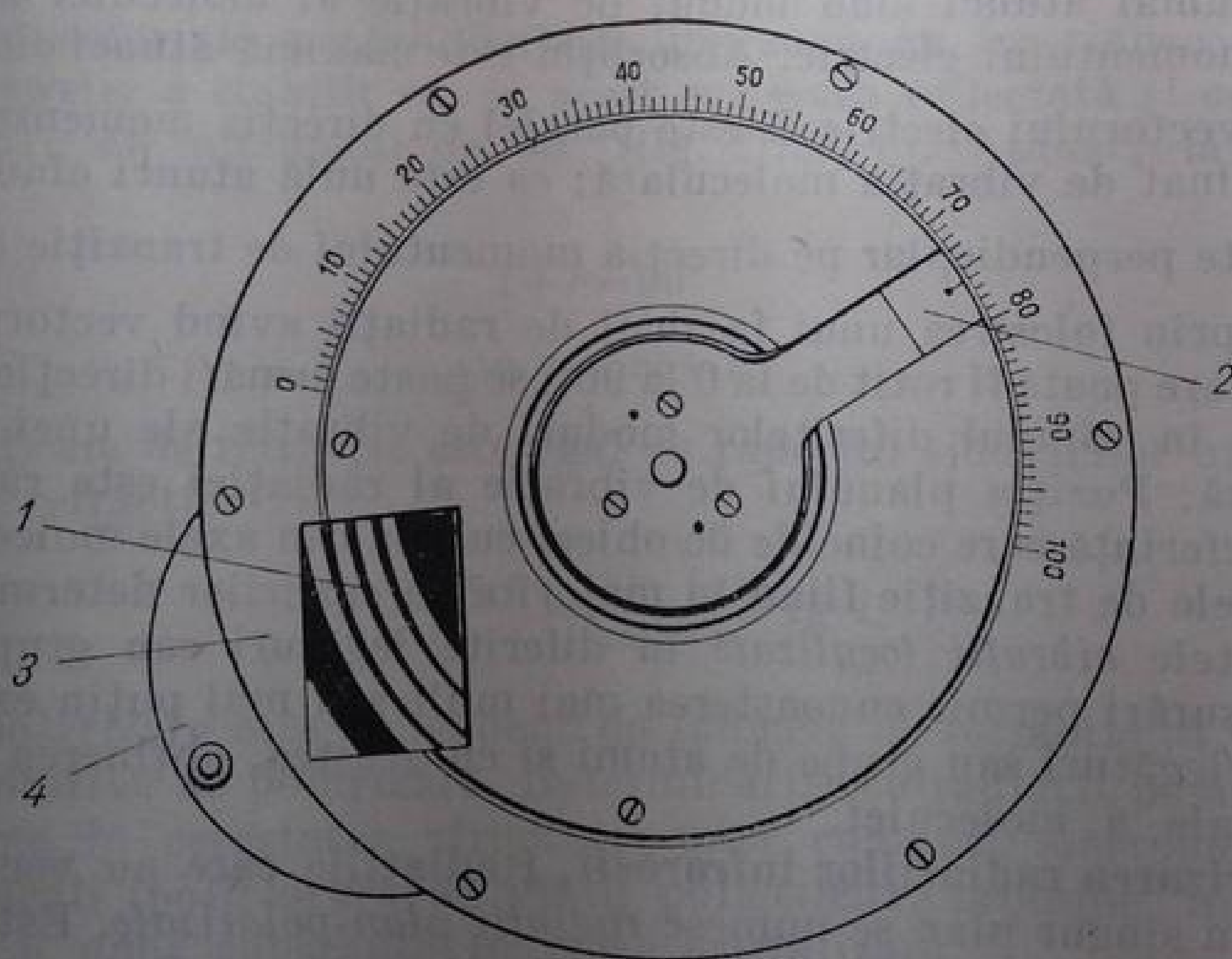


Fig. II. 56. Dispozitiv de atenuare (Carl Zeiss-Jena).

situat în centrul său și poate fi rotită cu ajutorul pîrghiei 2 între două plăci metalice 3 și 4. Transmisia procentuală a diafragmei în funcție de poziția sa poate fi citită pe scara aplicată pe placa 3. Întregul dispozitiv este fixat pe peretele dinspre monocromator al compartimentului cuvelor ocupînd astfel un spațiu foarte mic. Transmisia diafragmei poate varia între 85 și 0 %. Oricare dintre valorile cuprinse între aceste limite poate fi reprodusă cu o precizie

satisfăcătoare. Când nu este necesară atenuarea fasciculului se aduce în dreptul ferestrei deschiderea dreptunghiulară din diafragmă (v. fig. II.4).

Micșorarea prin atenuare a energiei implică mărirea amplificării, reducerea vitezei de înregistrare și a vitezei peniței. Alegându-se judicios parametrii de înregistrare se pot obține spectre satisfăcătoare chiar dacă intensitatea fasciculului neatenuat scade pînă la 2%. Se pot compensa deci, cu ajutorul acestui dispozitiv, pierderi de energie în fasciculul probei, cuprinse între 15 și circa 98%; aceasta corespunde unei extinderi a ordonatei 1,2 pînă la 50 ori. Precizia fotometrică a aparatului se menține și în aceste condiții, deoarece pentru înregistrarea spectrului se utilizează întreaga diafragmă de măsură.

4. Radiații polarizate. Dicroism

Așa cum s-a arătat, fenomenul esențial în interacțiunea radiațiilor electromagnetice cu substanța îl constituie interacțiunea dintre vectorul electric \vec{E} al radiației și momentul electric de dipol \vec{M} al sistemului considerat. Energia de interacțiune este egală cu produsul $\vec{M} \cdot \vec{E}$. În infraroșu are loc absorbția prin rezonanță numai atunci cînd modul de vibrație al moleculei conduce la o variație a momentului electric. Absorbția este maximă atunci cînd planul de vibrație al vectorului electric \vec{E} este paralel cu direcția momentului de tranziție determinat de vibrația moleculară; ea este nulă atunci cînd planul vectorului \vec{E} este perpendicular pe direcția momentului de tranziție al moleculei. Rezultă că prin folosirea unui fascicul de radiații avînd vectorul \vec{E} într-un singur plan care poate fi rotit de la 0 la 90°, se poate urmări direcția momentelor de tranziție în timpul diferitelor moduri de vibrație ale unei molecule cu orientare fixă. Poziția planului de vibrație al radiației este raportată la o direcție de referință care coincide de obicei cu una din axele moleculei.

Momentele de tranziție fiind în majoritatea cazurilor determinate practic de așa-numitele *vibrații localizate* în diferite legături sau grupe de atomi, astfel de măsurări permit cunoașterea mai mult sau mai puțin exactă a orientării acestor legături sau grupe de atomi și cu acestea, obținerea unei imagini tridimensionale a moleculei.

a. Polarizarea radiațiilor infraroșii. Radiațiile care au vectorul electric dispus într-un singur plan se numesc *radiații plan-polarizate*. Este bine cunoscută metoda pentru producerea luminii polarizate în vizibil, ultraviolet și în infraroșul apropiat, bazată pe fenomenul de dublă refracție în medii anizotrope (calcit și cuarț). Această metodă nu poate fi folosită în infraroșu, deoarece nu există substanțe cristaline care să prezinte o birefringență suficient de pronunțată și să fie în același timp transparente în acest domeniu spectral¹.

Metoda uzuală pentru obținerea radiațiilor infraroșii polarizate o constituie *reflexia și refracția*. Se știe că la incidența luminii albe pe suprafața

¹ Calcitul, din care se confecționează nicolii, ca și cuarțul, absorb puternic radiațiile infraroșii.

unei lame de sticlă, fasciculul reflectat este parțial polarizat, fiind mai bogat în componenta vectorială paralelă cu suprafața de incidență. Raza refractată și ea parțial polarizată, este dimpotrivă mai bogată în componenta vectorială cuprinsă într-un plan perpendicular pe suprafața de incidență (v. fig. II.57, a).

La un anumit unghi de incidență, denumit *unghi de polarizare*, raza reflectată este în întregime plan-polarizată; raza refractată conține întreaga

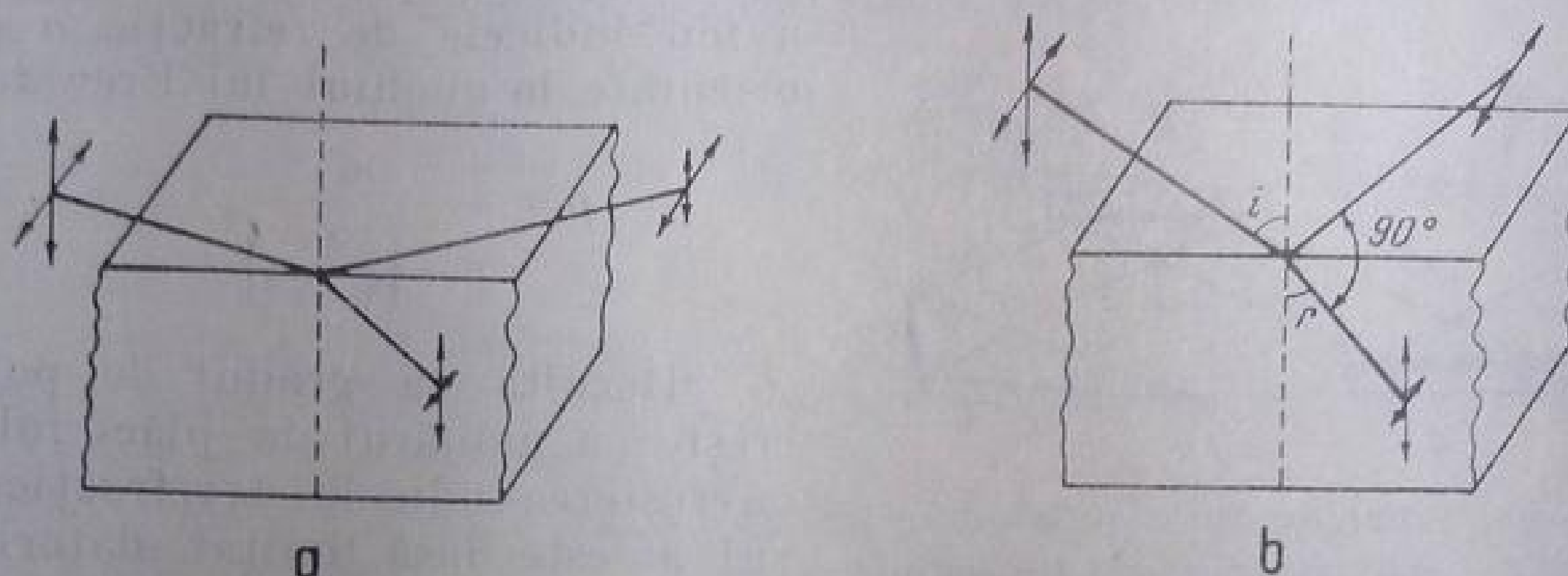


Fig. II. 57. Polarizarea luminii prin reflexie:
a — polarizare parțială; b — polarizare totală.

componentă vectorială perpendiculară împreună cu fracțiunea paralelă refractată. Brewster a stabilit că, în acest caz, raza reflectată și cea refractată formează între ele un unghi de 90° (fig. II.57, b). Așadar, la unghiul de polarizare:

$$i + r = 90^\circ \quad (\text{II.44})$$

$$\sin r = \cos i. \quad (\text{II.45})$$

Deoarece indicele de refracție este egal cu raportul sinusurilor unghiurilor de incidență și refracție:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin i}{\cos i} = \operatorname{tg} i, \quad (\text{II.46})$$

unghiul de polarizare este dependent de indicele de refracție al materialului.

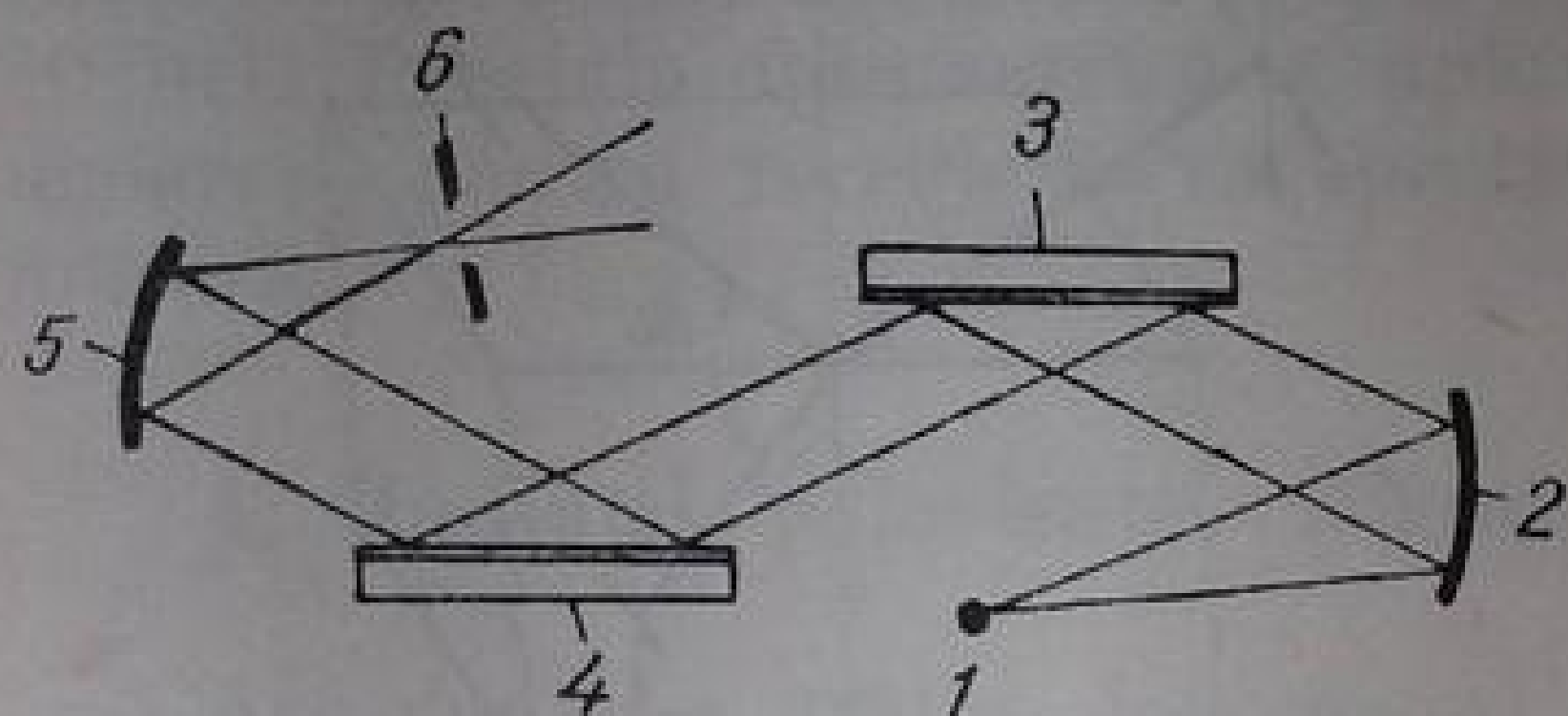
b. Dispozitive de polarizare. Determinările cu radiații polarizate au dat rezultate bune în cercetarea structurii unor compuși macromoleculari sintetici și naturali (policlorură de vinil, polietilenă, proteine, hidrați de carbon etc.) și a unor substanțe în stare cristalizată.

În practică se folosesc dispozitive de polarizare prin reflexie pe oglinzi confecționate din materiale dielectrice (AgCl, Se, KRS-5 etc.). În fig. II.58 este redată schema unui polarizor cu oglinzi de seleniu construit de Pfund.

Polarizoarele prin reflexie transmit numai 27% din radiațiile incidente nepolarizate. Acest fapt, alături de dificultatea amplasării și manipulării dispozitivelor, a făcut să se întrebuițeze mai mult polarizoare prin transmisie în care se folosește raza refractată în locul celei reflectate. *Polarizoarele prin transmisie* sînt construite din plăci paralele de clorură de argint sau filme extrem de fine de seleniu. Deoarece efectul de polarizare al unei treceri este

insuficient, se asociază șase pînă la zece elemente paralele. Procesul de polarizare poate fi urmărit în fig. II.59. Pe măsură ce radiațiile străbat plăcile, fasciculul refractat pierde progresiv componenta vectorială paralelă cu planul de incidență, componenta perpendiculară devenind din ce în ce mai pură. Radiațiile reflectate pe ambele fețe ale plăcilor se refractă succesiv în plăcile pe care le reparcurs și în cele din urmă sînt absorbite în carcasa înnegrită a dispozitivului. Polarizarea fracțională a radiațiilor transmise printr-un set de m plăci avînd indicele de refracție n și fiind orientate la unghiul lui Brewster este:

$$p = \frac{m}{m + \left(\frac{2n}{1-n^2} \right)^2} \quad (\text{II.47})$$



II. 58. Polarizor prin reflexie:

1 — sursa; 2, 5 — oglinzi concave; 3, 4 — oglinzi de seleniu; 6 — fantă.

Rezultă că gradul de polarizare crește cu numărul de plăci folosite și cu creșterea indicelui de refracție. Numărul m este însă limitat datorită pierderilor de intensitate prin absorbție în plăci.

În practică se folosesc polarizoare cu cîte șase plăci de clorură de argint cu grosimea de 0,5—1 mm sau cu cîte șase filme de seleniu de 4—10 μ . Filmele extrem de subțiri de seleniu se obțin din soluții prin evaporare în vid pe diferite suporturi (nitrat de celuloză, rășini sintetice etc.), care apoi sînt îndepărtate cu ajutorul unui dizolvant adecvat. Aceste polarizoare transmit 35—50% din puterea radiantă a fasciculului nepolarizat incident. Radiațiile transmise au un grad de polarizare de peste 98%. Întregul sistem poate fi rotit, rotindu-se astfel planul de polarizare al fasciculului cu care se iradiază proba.

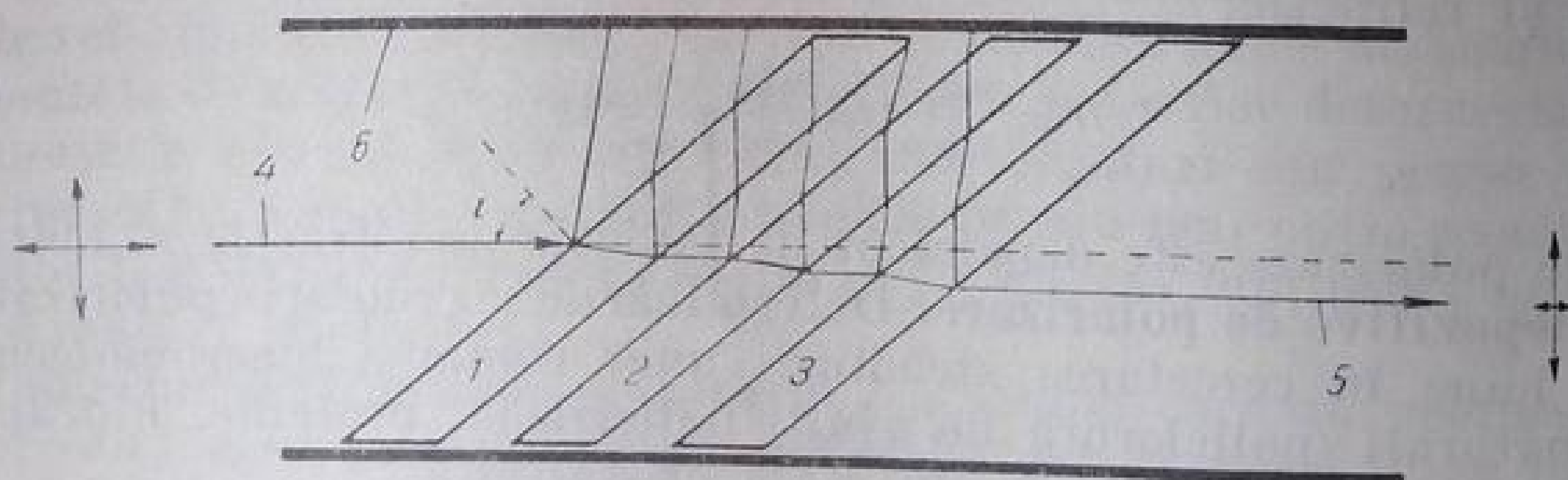


Fig. II. 59. Polarizor prin transmisie:

1, 2, 3 — plăci de clorură de argint; 4 — radiația naturală incidentă; 5 — radiația polarizată; 6 — carcasa polarizorului.

Înclinarea puternică a plăcilor pentru realizarea unghiului de polarizare (65—70° la seleniu și circa 63,5° la clorura de argint) face ca plăcile sau filmele respective să aibă dimensiuni mari. Aceasta mărește mult tendința de îndoire și fragilitatea dispozitivului care este foarte sensibil la șocuri mecanice.

Deplasarea fasciculului pe o direcție paralelă cu direcția inițială datorită reflexiilor multiple este neglijabilă în cazul straturilor subțiri de seleniu, dar apreciabilă în cazul plăcilor mai groase de clorură de argint (fig. II.59). Această deplasare constituie un dezavantaj, mai ales când direcția ei este perpendiculară pe direcția fantei monocromatorului. Construcția polarizorului după schema redată în fig. II.60 evită deplasarea laterală a fasciculului. Acest sistem micșorează de asemenea dimensiunile plăcilor, mărindu-le rezistența mecanică. Întregul polarizor ocupă un spațiu mai mic și poate fi așezat cu mai multă ușurință între probă și monocromator.

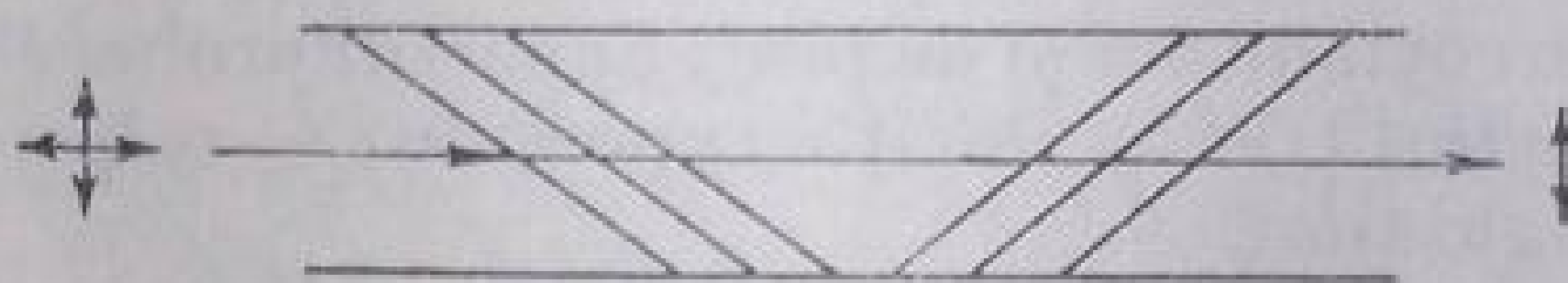


Fig. II. 60. Polarizor cu plăci de clorură de argint, fără deplasarea fasciculului polarizat.

Polarizorul cu seleniu nu trebuie să fie expus la încălziri prea puternice, deoarece la temperaturi de peste 50°C seleniul roșu trece în seleniu cenușiu, cristalin, ceea ce face ca gradul de transmisie al polarizorului să scadă considerabil. Pentru evitarea acestei transformări dispozitivul trebuie să fie expus radiațiilor numai în timpul strict necesar măsurării; el trebuie să fie păstrat într-un loc răcoros, ferit de orice șoc mecanic.

Polarizorul cu clorură de argint trebuie ferit de acțiunea actinică a luminii naturale. Față de acțiunea actinică a radiațiilor cu lungimi de undă scurte emise

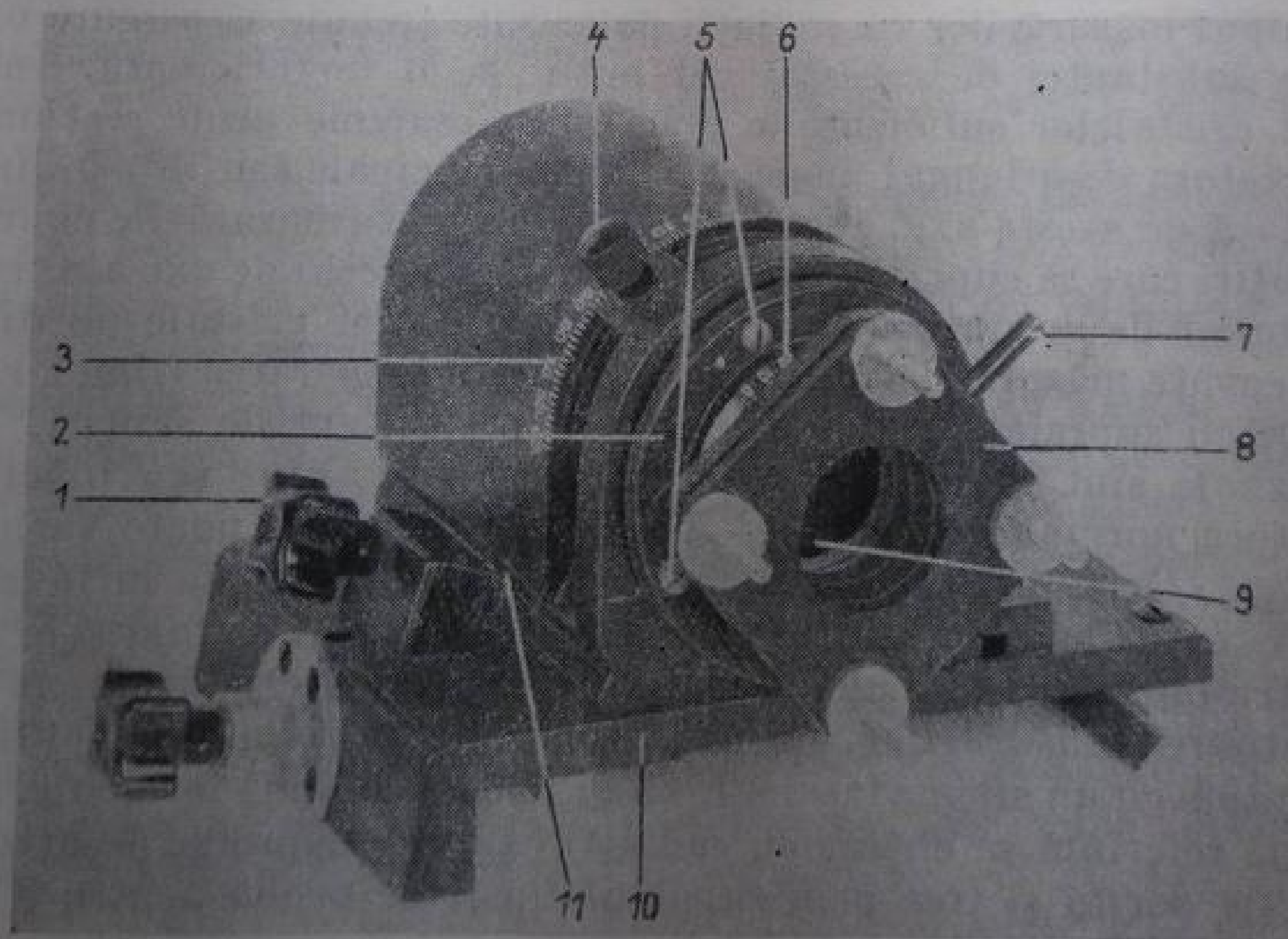


Fig. II. 61. Polarizor cu seleniu (Carl Zeiss-Jena).

de sursă, polarizorul este protejat prin aplicarea unui strat de Ag_2S pe suprafața primei plăci. Acest procedeu reduce într-o măsură oarecare gradul de transmisie al dispozitivului. În fig. II.61 se reprezintă polarizorul cu seleniu adaptabil la spectrofotometrul UR 10.

Cele șase filme de seleniu avînd fiecare o grosime de circa 10μ sînt întinse pe rame metalice care sînt dispuse într-un cadru comun; înclinarea acestora față de axa optică este de 25° . Întregul set poate fi schimbat în cazul deteriorării. Dispozitivul se fixează în aparat prin placa 10 și șurubul 1 care presează placa 11. Rotirea polarizorului de la 0 la 90° se face prin intermediul tijei 4 prevăzută cu un șurub de fixare. Poziția planului de vibrație al radiației este indicată de scara unghiulară 3. Placa de acoperire 2 și fereastra 9 de KBr închid etanș cu ajutorul șuruburilor 5 spațiul filmelor de seleniu pentru a le feri de curenții de aer și de praf. Suportul probei 8 poate fi de asemenea rotit prin intermediul tijei 7. Poziția suportului — respectiv a probei — este indicată de scara unghiulară 6.

c. Prepararea probelor. Este evident că la substanțe în care moleculele ocupă poziții neordonate, orientate în toate direcțiile posibile (gaze, lichide, soluții, solide amorfe), momentul de tranziție al oricărei vibrații nu are o direcție fixă. Probabilitatea de excitație cu radiații plan-polarizate este aceeași pentru toate modurile de vibrație. În schimb, la substanțele în care moleculele sînt dispuse într-o ordine anumită, stabilă, momentele de tranziție au mereu aceeași direcție; vibrațiile respective sînt excitate la maximum în cazul folosirii unor radiații avînd planul de polarizare paralel cu direcția momentului de tranziție. Pentru definirea orientării momentului de tranziție este necesară o direcție de referință. Aceasta poate fi direcția unei axe principale în cristale, direcția de întindere a materialului, direcția de clivaj etc. Rezultă că prepararea probelor în scopul măsurărilor cu radiații polarizate trebuie să asigure ordonarea moleculelor substanței de cercetat cel puțin pe o direcție dată. În general, prelucrarea cristalelor suficient de mari nu presupune decît secționarea sau șlefuirea acestora de-a lungul uneia din axele principale sau într-o direcție determinată față de aceste axe. Ideal este să se efectueze măsurările pe mai multe secțiuni subțiri care să cuprindă pe rînd diferitele perechi de axe ale cristalului. Diferite tehnici de cristalizare permit obținerea unor cristale de dimensiuni și forme adecvate măsurărilor. În ceea ce privește prepararea filmelor orientate de polimeri, cu suprafața suficient de mare și suficient de subțiri, metodele cele mai uzuale sînt întinderea sau rularea între valțuri sau plăci de AgCl la temperatura normală sau la cald. Gradul de întindere poate varia între 50 și peste 500 %. Orientarea moleculelor se face în direcția de întindere sau de rulare care constituie astfel direcția de referință. Uneori se folosește forța centrifugă pentru obținerea probelor orientate atît în stare cristalină cît și în film.

d. Efectuarea măsurărilor. Măsurările cu radiații polarizate pot fi efectuate atît în aparatele cu un singur fascicul, cît și în cele cu două fascicule. În primul caz, curba de referință se obține cu radiații care au planul de polarizare orientat în direcția dorită și trec prin suportul lipsit de probă pentru a fi identic ecranate în timpul ambelor măsurări.

În cazul aparatelor cu două fascicule se așază în fasciculul de referință un alt polarizor sau o diafragmă de compensație care atenuează transmisia pînă la egalizarea ambelor fascicule.

Poziția polarizorului trebuie astfel aleasă încît să se evite cît mai mult influențele aparatului cu care se lucrează (reflexiile multiple în oglinzi și pe suprafețele prisme) provoacă polarizarea radiațiilor incidente într-o măsură

dependentă de construcția specifică a aparatului). În cazul polarizorului UR 10 descris, poziția optimă corespunde unei înclinații de 38° a planului de polarizare. În alte poziții, mai ales la 0 și 90° efectele de polarizare ale aparatului sînt considerabile. Este deci preferabil să se lucreze în poziția fixă a polarizorului, rotindu-se numai proba.

Proba se așază în suportul său (v. fig. II.62), astfel încît direcția de referință să fie, cu precizia maximă posibilă, paralelă cu una din muchiile suportului. Orientarea corectă a direcției de referință poate fi controlată. Pentru aceasta, aparatul se fixează la numărul de undă la care urmează să se efectueze măsurările și se rotește încet proba pînă la atingerea unei valori maxime a transmisiei. În această poziție, una din muchiile suportului probei trebuie să fie paralelă cu planul de vibrație al luminii polarizate (să aibă o înclinație de 38° față de verticală). Dacă proba nu prezintă o direcție de referință ușor de recunoscut, este fixată la întîmplare în suport și se determină direcția de referință prin procedeul descris mai sus; apoi se rotește proba în suport pînă la obținerea poziției corecte.

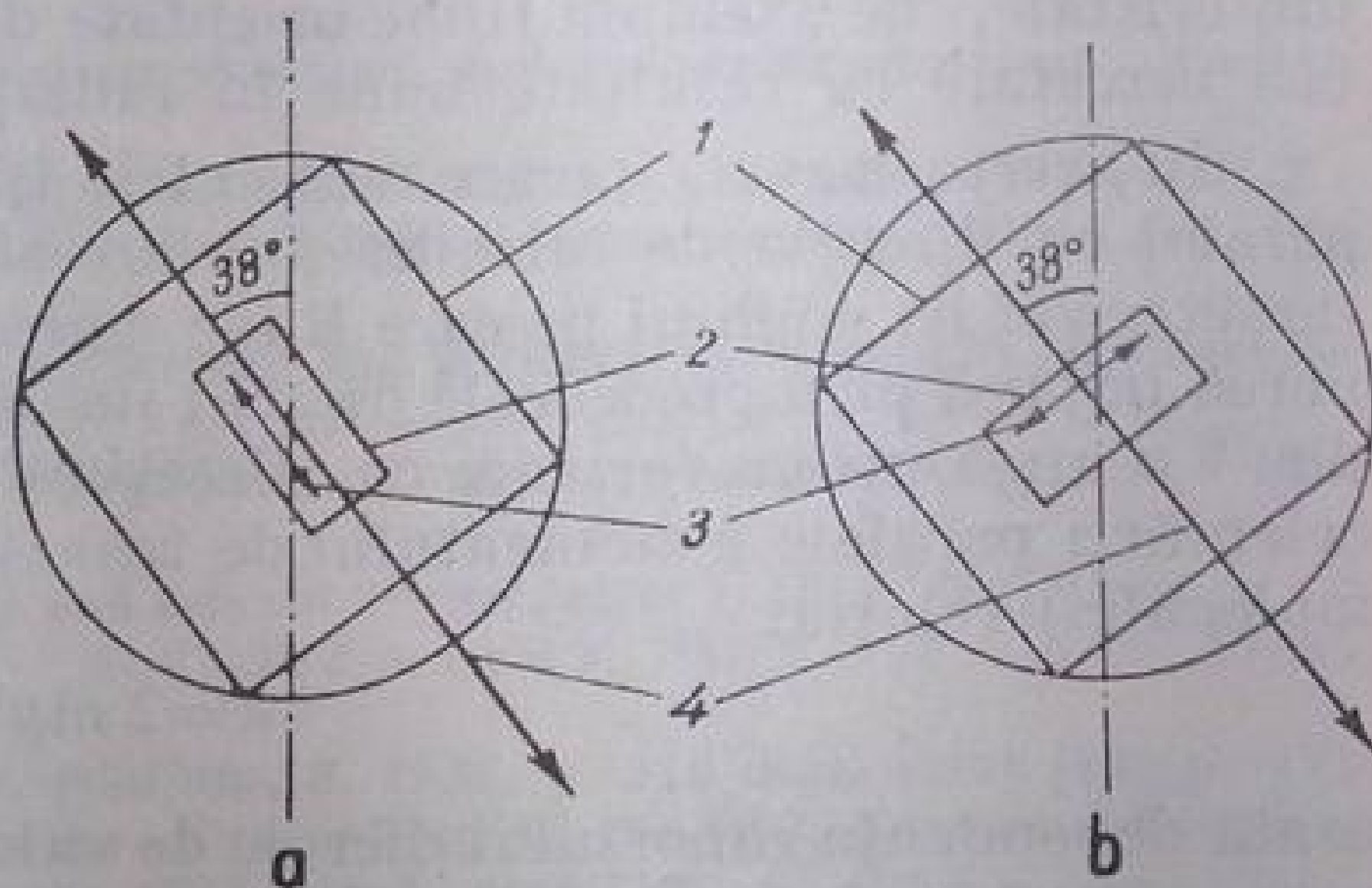


Fig. II. 62. Poziția probei la determinarea dicroismului:

1 — suportul rotativ al probei; 2 — proba; 3 — direcția de referință; 4 — planul de polarizare al radiației.

După aceste încercări preliminare se înregistrează spectrul substanței de două ori: prima oară cu orientarea paralelă (fig. II.62,a) și a doua oară cu orientarea perpendiculară (fig. II.62,b) a planului de vibrație al radiațiilor polarizate față de direcția de referință.

e. Dicromism. Cele două spectre obținute prin procedeul menționat se deosebesc între ele prin diferențe mai mult sau mai puțin accentuate de intensitate la nivelul aceluiași benzi. Această comportare a substanței în lumină polarizată poartă denumirea de *dicromism*. Dicromismul este *paralel* (*dicromism* π) dacă absorbția benzii considerate este mai mare în cazul măsurărilor cu radiații al căror plan de vibrații este paralel cu direcția de referință; el este *perpendicular* (*dicromism* σ) dacă absorbția benzii este mai mare în cazul măsurării cu radiații avînd planul de vibrație perpendicular pe direcția de referință. Raportul absorbanțelor obținute în cele două măsurări poartă denumirea de *raport dicromic* (ϑ):

$$\vartheta = \frac{A_\pi}{A_\sigma} = \frac{\ln \frac{1}{T_\pi}}{\ln \frac{1}{T_\sigma}}; \quad (\text{II.48})$$

el constituie expresia cantitativă a dicromismului. Cînd $\vartheta > 1$, dicromismul este *paralel*; cînd $\vartheta < 1$ dicromismul este *perpendicular*.

Așa cum s-a arătat, relația strînsă între orientarea moleculelor și comportarea vibrațiilor moleculare față de radiațiile polarizate permite să se obțină o imagine tridimensională a moleculei. În cazul cristalelor, această relație poate fi tratată matematic ținîndu-se seamă de poziția axelor cristalografice, de raporturile geometrice în momentul iradierii și de caracterul vibrației moleculare considerate.

Substanțele a căror organizare internă nu atinge gradul ideal de ordine din cristale, de exemplu filme orientate de polimeri naturali, pot fi de asemenea cercetate cu rezultate bune în radiații polarizate.

În aceste cazuri, în care moleculele își orientează de obicei axa principală paralel cu direcția de întindere, rulare sau curgere, gradul de orientare este caracterizat de unghiul pe care îl fac moleculele cu direcția de referință. Ordinea impusă prin procedeele de mai sus este cu atît mai completă cu cît media θ a unghiurilor formate cu direcția de referință este mai mică. În cazul orientării paralele a momentului de tranziție față de direcția de referință (axa moleculei) relația:

$$\vartheta = 2 \operatorname{ctg}^2 \theta, \quad (\text{II.49})$$

arată dependența raportului dicroic de valoarea unghiului θ . În cazul orientării perpendiculare a momentului de tranziție față de axa moleculei, această dependență este dată de relația:

$$\vartheta = \frac{2 \sin^2 \theta}{2 - \sin^2 \theta}. \quad (\text{II.50})$$

În felul acesta, prin determinarea raportului dicroic al vibrațiilor a căror simetrie este cunoscută, se poate stabili orientarea medie a moleculelor față de direcția de referință urmărită.

BIBLIOGRAFIE

1. Br ü g e l, W., *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, ed. 2, Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, 1957, p. 98—234; 270—315.
2. H a r r i s o n, G. R., L o r d, R. C. și L o o f b o u r o w, J. R., *Practical spectroscopy*, Englewood Cliffs, New Jersey, 1948.
3. C l a r k, G. L., editor, *The Encyclopedia of spectroscopy*, New York, Reinhold, 1960.
4. B i f f e n, F. M., S e a m a n W., *Modern instruments in chemical analysis*, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1956.
5. L a n d s b e r g, G. S., *Optica*, (trad. din l. rusă) ed. 2 București, Editura tehnică, 1958.
6. B r ü g e l, W., *Physik und Technik der Ultrarotstrahlung*, Hannover, Curt R. Vincenz Verlag, 1961.
7. K ö s s l e r, I., *Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Partig K.—G., 1961.
8. S c h w o t k a, K. H. și K r i e g s m a n, H., *Über die Methodik und die Messungen absoluter Intensitäten von Absorptionsbanden, insbesondere mit dem UR 10*, VEB Carl Zeiss Jena Nachrichten, 9. Folge-Heft 1/2, 1961, p. 3.
9. K r a m e r, L., *Zur Berechnung der spektralen Spaltbreiten des UR 10*, VEB, Carl Zeiss Jena Nachrichten, 9. Folge-Heft 1/2 1961, p. 31.

10. Jones, R. N. Jonathan, N. B. W., Marjory A. MacKenzie și Nadeau, A., **The use of indene for the calibration of small infrared spectrometers**, Spectrochim. Acta, **17**, 1961, p. 77.
11. Jones, R. N., Nadeau, A., **Further observations on the use of indene for the wavenumber calibration of infrared spectrometers**, Spectrochim. Acta, **20**, 1964, p. 1175.
12. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) — Commission on Molecular structure and Spectroscopy, **Tables of Wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers**, Pure Appl. Chem., **1**, 1961, p. 537—699.
13. Bauman, R. P., **Absorption Spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962, p. 26—198; 364—428.
14. Mansel Davies, editor, **Infrared spectroscopy and molecular structure**, Amsterdam, Elsevier, 1963.
15. Martin, A. E., **Instrumentation and general experimental method** citat [14], p. 22—84.
16. Szymanski, H. A., **Theory and practice of infrared spectroscopy**, New York, Plenum Press, 1964.
17. Thompson, H. W., **Some factors affecting the position and intensity of characteristic vibration bands**, Roma, Sanita vol. II partea III, 1959, p. 471—481.
18. Thompson H. W., **Molecular vibrations and physico-chemical problems**, Pure Appl. Chem., **7**, 1963, p. 13—21.
19. Hallam, H. E., **Hydrogen bonding and solvent effects**, citat [14], p. 405—440.
20. Kirkwood, J. G., West, W. and Edwards, R. T., J. Chem. Phys., **5**, 1937, p. 14, după citat [19], p. 421.
21. Bauer, E., Magat M., J. Phys. Radium, **9**, 1938, p. 319 după citat [19] p. 421.
22. Josien, M. L., **Molecular spectroscopy**, **Proceedings of the fifth European Congress**, Amsterdam 1961, Londra, Butterworth, 1962, după citat [19], p. 421.
23. Buckingham, A. D., Proc. Roy. Soc. (Londra), Ser. A **248**, 1958, p. 169; Trans. Faraday Soc., **56**, 1960, p. 753, după citat [19] p. 422.
24. Bellamy, L. J., Hallam, H. E., Williams, R. L., Trans. Faraday Soc., **54**, 1958, p. 1120, după citat [19], p. 427.
25. Krimm, S., **Infrared spectra of solids: dichroism and polymers**, citat [14], p. 270—310.
26. Miller, R. G. J., editor, **Laboratory methods in infrared spectroscopy**, Londra Heyden & Sons, 1965.

SPECTRELE INFRAROȘII
ALE PRINCIPALELOR CLASE
DE COMPUȘI ORGANICI

Din cele arătate în partea teoretică rezultă că spectrul infraroșu al unei substanțe este determinat de natura, numărul și pozițiile relative ale atomilor componenți, cu alte cuvinte de structura moleculei. Modificarea oricărui element structural implică modificarea corespunzătoare a spectrului. Spectrul infraroșu constituie, așadar, una dintre caracteristicile fizice cele mai importante ale unei substanțe. Datorită specificității lor deosebite, spectrele infraroșii au fost comparate cu amprente digitale.

Prima consecință practică a acestei proprietăți este utilizarea spectrelor infraroșii la identificarea substanțelor prin compararea spectrului obținut cu o serie de spectre etalon. Pentru aceasta trebuie să se consulte o colecție bogată de spectre care să poată fi sortate rapid. În anexa a doua (p 564) sînt citate cele mai importante colecții și cataloage de spectre publicate în ultimii ani. Spectrele sînt înregistrate pe cartele perforate care pot fi selecționate în cîteva minute sau chiar secunde cu ajutorul unor dispozitive mecanice sau electrice. Programul de sortare se fixează pe baza unor date cheie, ca funcțiunea chimică, poziția sau intensitatea unor benzi, mărimea ciclului, natura și poziția substituentului etc.

În numeroase cazuri, identificarea compușilor intermediari și finali cu ajutorul spectrelor infraroșii poate constitui un auxiliar important în stabilirea mecanismelor de reacție.

Orice impuritate chimică¹, introdusă într-o substanță, duce la apariția unor benzi suplimentare în spectrul respectiv; de aici, a doua aplicație analitică a spectrofotometriei în infraroșu: controlul purității substanțelor. Sensibilitatea metodei poate fi considerabil mărită utilizînd procedeul compensării în aparatele cu două fascicule, întocmai ca în cazul compensării dizolvantului (v. p. 111). În cuva probei se introduce substanța impurificată, într-un dizolvant adecvat, iar în cuva de referință se introduce cantitatea echivalentă de dizolvant și substanță pură. Se obține în acest fel spectrul impurității. Procedeul constituie așa-numita *spectroscopie diferențială*. Prin alegerea parametrilor optimi de înregistrare (emisia maximă a sursei, deschiderea mai mare a fantelor, amplificarea electronică necesară, extinderea ordonatei), prin prelucrarea îngrijită a probelor și prin utilizarea unei benzi analitice izolate și intense, determinarea impurităților în urme (0,1—1 %) se poate efectua cu o precizie de circa $\pm 0,01\%$.

¹ Cu excepția citorva substanțe care nu absorb în infraroșu.

Bazată pe legea lui Beer și pe proprietatea de aditivitate a coeficientului molar de extincție, analiza cantitativă constituie o a treia aplicație, deosebit de importantă, a spectrofotometriei în infraroșu. În lucrările [1, 7, 8, 9, 13, 16,] citate la p. 182 sînt descrise pe larg procedeele de analiză cantitativă în infraroșu.

Majoritatea aparatelor moderne sînt prevăzute cu un dispozitiv de înregistrare a variației în timp a transmisiei, absorbției sau extincției la o lungime de undă fixă. Astfel de înregistrări se utilizează la studierea cineticii unor reacții chimice.

Studiul spectrelor în infraroșu poate aduce contribuții importante în rezolvarea problemelor de structură moleculară. Marea majoritate a compușilor organici este constituită de molecule complexe la care nu se pot calcula frecvențele modurilor normale de vibrație și rotație. Din această cauză, corelațiile spectru-structură sînt stabilite aproape exclusiv pe cale empirică, prin observarea existenței și comportării frecvențelor caracteristice de grup. Extrapolarea rezultatelor obținute prin calcul la molecule simple poate servi uneori la interpretarea semicantitativă a structurii moleculelor complexe. De o importanță deosebită este cunoașterea adîncită a cauzelor care pot duce la deplasări de frecvență de la o moleculă la alta. Prin studiul spectrelor infraroșii ale unui număr mare de substanțe din serii omologe sau din clase diferite s-au putut pune în evidență factorii care contribuie la deplasarea benzilor caracteristice. S-a putut stabili în multe cazuri în ce măsură se manifestă în spectrul unei substanțe, efectele electronice, efectele de masă sau influențele sterice în funcție de simetria moleculară. În felul acesta unele modele moleculare ipotetice pot fi excluse, în timp ce altele pot fi considerate mai mult sau mai puțin probabile.

Datorită progreselor tehnice în determinarea exactă a extincției cu aparatele moderne, a devenit posibilă corelarea intensității benzilor caracteristice cu structura moleculară. S-a stabilit că în structuri diferite, funcțiuni sau legături chimice care nu arată diferențe evidente de frecvență pot provoca apariția unor benzi cu intensități caracteristice.

Trebuie să se rețină faptul că aproape niciodată o structură moleculară nu poate fi stabilită exclusiv pe baza datelor spectrale din infraroșu. Pentru aceasta trebuie să se coreleze cu atît mai multe date cu cît molecula este mai complexă. Analiza elementară, punctul de topire sau de fierbere, reacțiile chimice ale substanței, spectrul de rezonanță magnetică nucleară, spectrul de masă etc. sînt uneori, toate, necesare pentru stabilirea unei structuri.

Pentru oricare din aplicațiile menționate, cunoașterea temeinică a spectrelor infraroșii ale diferitelor clase de compuși organici constituie o condiție de bază. În capitolele care urmează se face descrierea spectrelor infraroșii ale principalelor clase de compuși organici în strînsă legătură cu structura electronică și configurația sterică a moleculelor respective.

CAPITOLUL 1

HIDROCARBURI

Benzile de absorbție din spectrele infraroșii ale hidrocarburilor se datoresc vibrațiilor de valență și de deformare ale atomilor de carbon și de hidrogen implicați în cele două tipuri de legături covalente din moleculă: C—H și C—C.

Poziția relativ constantă și intensitatea mare a benzilor CH permit identificarea și caracterizarea diferitelor tipuri de legături C—H din catene și de aceea aceste absorbții au, în multe cazuri, o valoare analitică deosebită.

Vibrațiile legăturilor C—C prezintă un mare interes teoretic, dar intensitatea în general redusă a benzilor, cuplajul vibrațiilor și aglomerarea absorbțiilor în regiunea respectivă limitează mult caracterizarea acestor legături.

Valoarea aproximativ dublă, respectiv triplă a constantelor de forță ale legăturilor C=C și C≡C față de C—C, are drept consecință apariția benzilor corespunzătoare la frecvențe mai înalte, în regiuni mai puțin aglomerate, ușurând astfel identificarea acestor legături.

Regiunile spectrale în care apar benzile corespunzătoare vibrațiilor C—H și C—C din hidrocarburi sînt redată în fig. III. 1.

Masa redusă, mult mai mică la grupele C—H decît la grupele C—C, face ca benzile corespunzătoare vibrațiilor de valență să apară la frecvențe mult mai mari (v. legea lui Hooke, p. 96).

Constanta de forță, a cărei valoare este condiționată în mare măsură de modul de hibridizare a atomului de carbon respectiv, determină, în regiunea

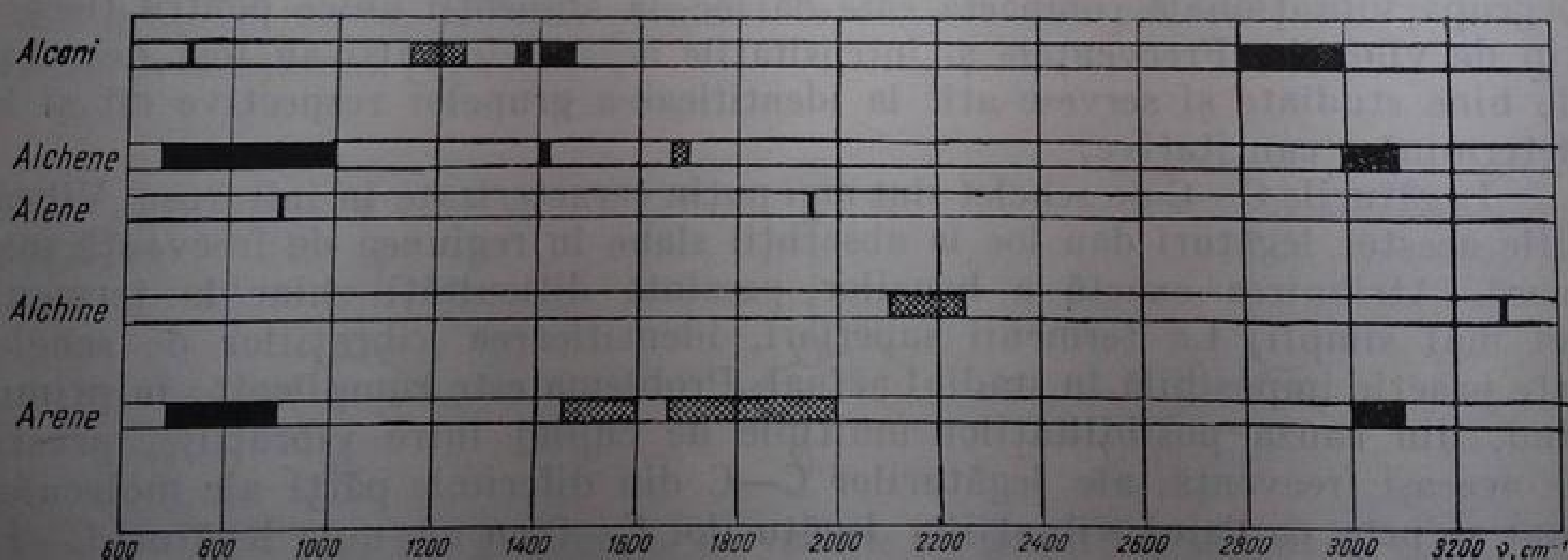


Fig. III. 1. Limitele frecvențelor carbon-carbon (hașurat) și carbon-hidrogen (negru) în hidrocarburi.

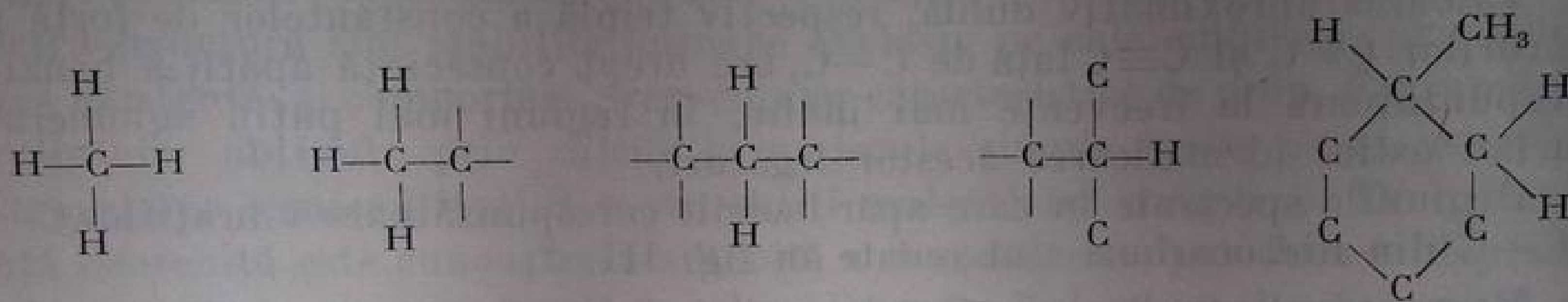
vibrațiilor de valență CH, o netă diferențiere pozițională a benzilor. Urmărind frecvențele ν_{CH} în fig. III.1 se constată că îmbogățirea în componentă s de la $1/4$ la $1/3$, respectiv $1/2$, în seria legăturilor C—H, =C—H și \equiv C—H, prin trecerea de la hibridizarea sp^3 la sp^2 , respectiv sp , duce la o mărire a frecvenței datorită creșterii valorilor constantei de forță (masa redusă rămînînd aceeași).

Benzile atribuite vibrațiilor de deformare apar în regiunea $600-1500\text{ cm}^{-1}$; se remarcă și aici posibilitatea unei diferențieri între zonele spectrale corespunzătoare legăturilor CH saturat și CH nesaturat.

A. HIDROCARBURI SATURATE

1. Generalități

În hidrocarburile saturate, atomii de carbon, uniți între ei prin legături covalente simple, pot forma catene liniare, ramificate sau ciclice. Atomii de hidrogen participă la legături C—H în grupele metil, metilen sau metin, după cum sînt legați la un atom de carbon primar, secundar sau terțiar. Metanul are un caracter deosebit, fiind format dintr-un singur atom de carbon cu cele patru valențe orientate tetraedric și saturate cu patru atomi de hidrogen.



Frecvențele de vibrație ale legăturilor C—H diferă mult de ale legăturilor C—C, în primul rînd din cauza diferenței mari de masă a atomilor care iau parte la legăturile respective (v. p. 99).

În spectrul infraroșu, legăturile C—H din grupele metil și metilen nu se manifestă individual; atomii acestor grupe oscilează concomitent, formînd o grupă vibrațională compactă care dă loc la absorbții unice pentru fiecare tip de vibrație. Frecvențele și intensitățile acestor vibrații au fost deosebit de bine studiate și servesc atît la identificarea grupelor respective cît și la determinări cantitative.

Legăturile C—C de schelet sînt mai puțin caracterizate în infraroșu. Vibrațiile acestor legături dau loc la absorbții slabe în regiunea de frecvență mai joasă. Atribuirea exactă a benzilor prezintă dificultăți chiar la termenii cei mai simpli. La termenii superiori, identificarea vibrațiilor de schelet este practic imposibilă în stadiul actual. Problema este complicată, în primul rînd, din cauza posibilităților multiple de cuplaj între vibrațiile, practic de aceeași frecvență, ale legăturilor C—C din diferitele părți ale moleculei, cum și prin cuplajul vibrațiilor legăturilor C—C cu ale unor legături C—H. Izomeria de conformație constituie un alt factor care împiedică interpretarea teoretică completă a spectrelor de hidrocarburi saturate aciclice sau cu cicluri mari.

Majoritatea alcanilor normali și a izoalcanilor în soluție, în stare lichidă sau în stare de vapori, nu reprezintă specii moleculare unitare. Ei constituie un amestec de doi sau mai mulți *izomeri de conformație* (*conformeri*, *izomeri de rotație*, *rotameri*) care iau naștere în urma rotației împiedicate în jurul legăturilor simple C—C. Posibilitățile de izomerie cresc cu lungimea catenei. Fiecare izomer de conformație avînd simetrie diferită, prezintă grupe de benzi

propriu mai mult sau mai puțin caracteristice. Datorită cuplajului vibrațional menționat și suprapunerii benzilor, în spectrele termenilor superiori apare în această regiune o absorbție de fond care nu poate fi rezolvată satisfăcător cu mijloacele actuale. Frecvențele grupelor C—H, caracteristice acestei clase, nu variază practic de la un izomer de conformație la altul; diferențe apar la vibrațiile de schelet (C—C) a căror activitate în infraroșu este determinată de simetria moleculară. Cercetarea izomerilor individuali se rezumă deocamdată la molecule simple sau la faza solidă în care alcanii normali adoptă o singură conformație, *trans-zig-zag*, demonstrată prin studiul cu raze X.

La cicloalcani, izomeria de conformație a ciclurilor de diferite mărimi a putut fi cercetată cu rezultate bune în multe cazuri. În comparație cu analogii aciclici cu același număr de atomi de carbon, în compușii ciclici posibilitățile de izomerie sînt limitate fie din cauza tendinței de rigidizare a moleculelor, în ciclurile mici, fie din cauza stabilității termodinamice preferențiale a anumitor conformeri, la ciclurile mai mari.

Interpretarea spectrelor hidrocarburilor saturate are la bază studiile teoretice ale unor termeni simpli, cum și studiul comparativ al unui număr mare de hidrocarburi cu structuri diferite. Cu toate complicațiile menționate, datele obținute în infraroșu sînt deosebit de utile în rezolvarea multor probleme din chimia alcanilor.

După descrierea principalelor tipuri de vibrații C—H ale hidrocarburilor saturate se vor discuta, în cele ce urmează, aspectele generale, poziția și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu la alcanii normali, izoalcani și cicloalcani cu inele condensate.

a. **Vibrațiile legăturilor C—H.** Modurile de vibrație ale celor trei tipuri de legături C—H din hidrocarburi saturate vor fi descrise separat, considerînd grupele metin, metilen și metil ca sisteme independente din punct de vedere vibrațional [1, 2].

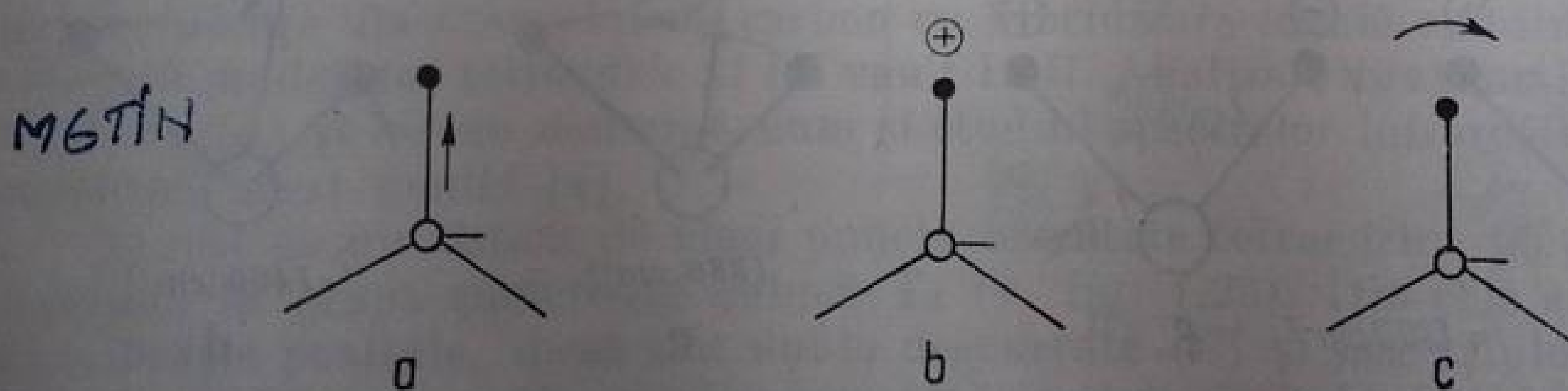


Fig. III. 2. Modurile de vibrație ale grupei CH terțiar.

1. Vibrațiile grupei CH terțiar. Grupa metin prezintă o singură vibrație de valență (fig. III.2, a) și are două vibrații de deformare: în plan și în afara planului (fig. III.2, b și c) (de obicei dublu degenerate). *ce plan?*

Legăturile >C—H apar numai în izoalcani, cicloalcani substituiți sau în compuși policiclici.

2. **Vibrațiile grupei CH_2 .** În grupa metilen sînt posibile două *vibrații de valență* și patru *vibrații de deformare* (fig. III.3). Cele două *vibrații de valență* pot fi simetrice (νCH_2 sim) sau asimetrice (νCH_2 asim), după cum cei doi atomi de hidrogen oscilează în fază sau în contrafază de-a lungul liniilor de legătură dintre atomi (fig. III. 3a,b).

Vibrațiile de deformare ale grupei CH_2 pot avea loc în planul grupei sau în afara acestui plan!

Vibrațiile de deformare în planul grupei metilen, care duc la modificarea unghiului $\text{H}-\hat{\text{C}}-\text{H}$, se numesc *vibrații de forfecare* (δCH_2) (scissoring, Scherenschwingung) (fig. III.3,c); cele care au loc fără modificarea acestui unghi se numesc *vibrații de legănare în plan* (γCH_2) (rocking, Schaukelschwingung) (fig. III.3,d).

Vibrațiile de deformare în afara planului grupei CH_2 pot să se desfășoare printr-o legănare în care ambii atomi se deplasează în fază deasupra sau dedesubtul planului grupei (δCH_2w) (wagging) (fig. III.3,e) sau printr-o miș-

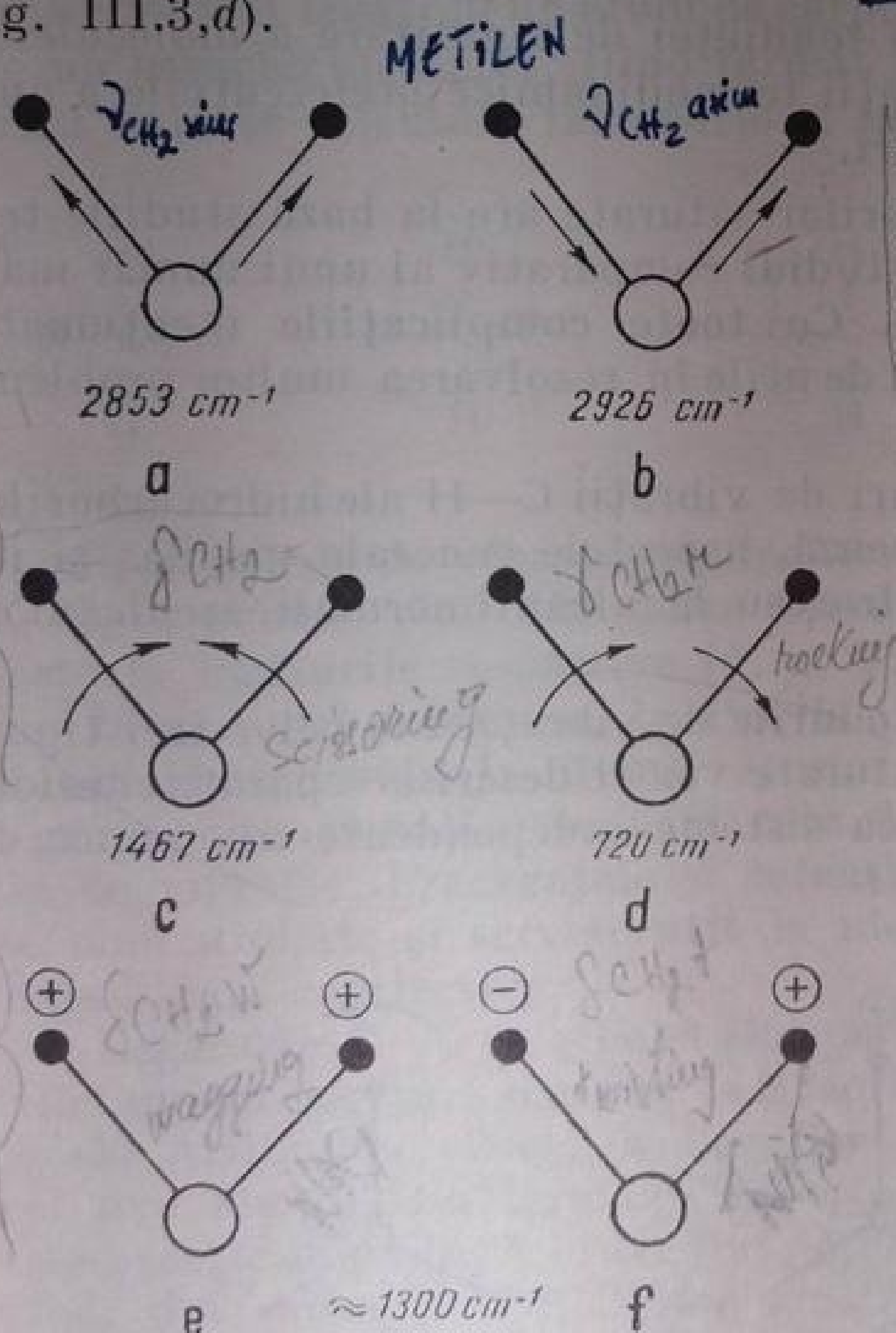


Fig. III. 3. Modurile de vibrație ale grupei metilen.

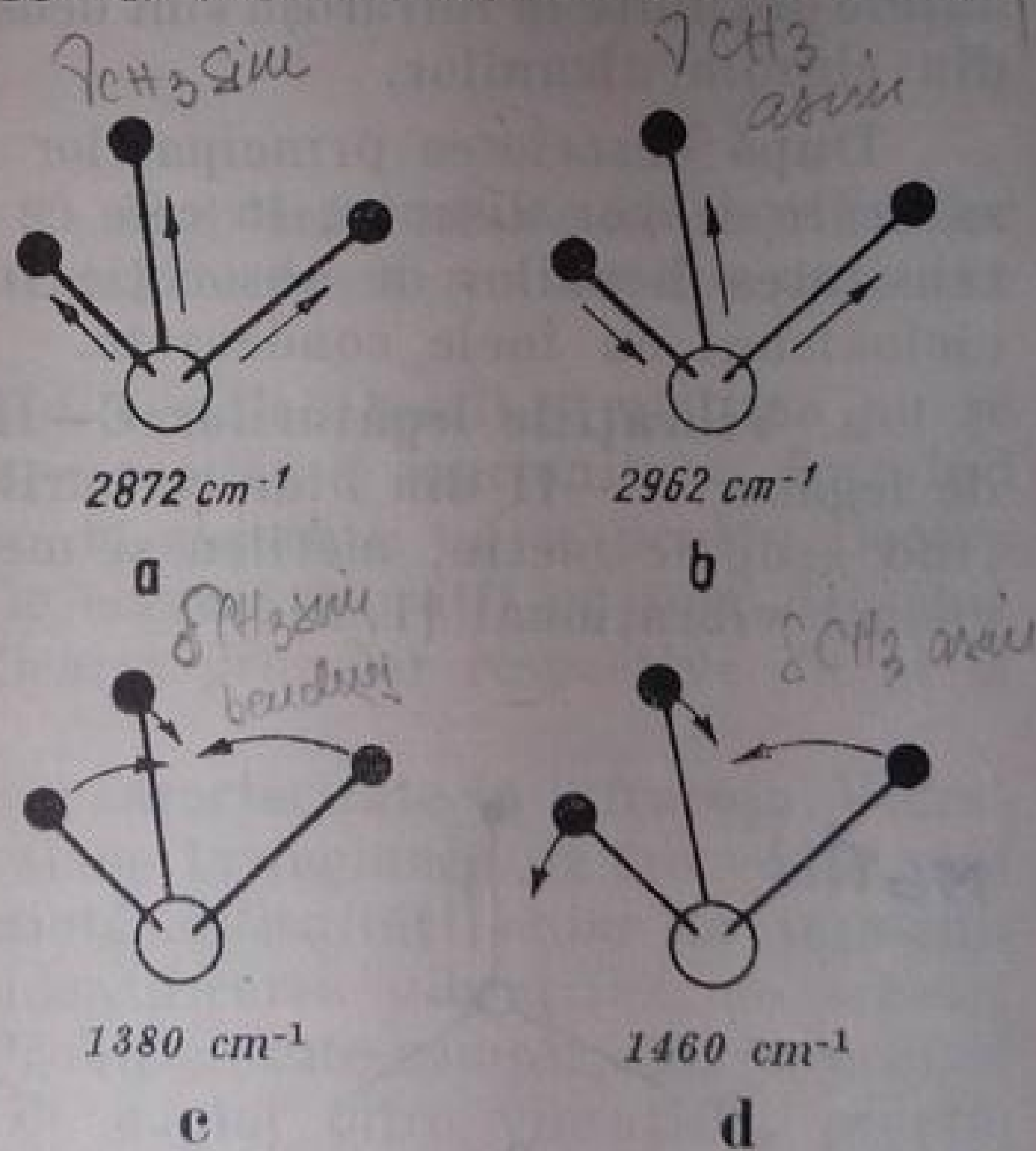


Fig. III. 4. Modurile de vibrație ale grupei metil.

care de *torsionare* (δCH_2t) (twisting) (fig. III.3,f) în care un atom se deplasează deasupra, iar celălalt, dedesubtul planului grupei.

3. **Vibrațiile grupei CH_3 .** În *vibrația de valență simetrică* a grupei metil, νCH_3 sim, cele trei legături $\text{C}-\text{H}$ se alungesc și se contractă în fază (fig. III. 4,a). *Vibrația de valență asimetrică*, νCH_3 asim, are loc cu alungirea a două legături $\text{C}-\text{H}$ și contracția concomitentă a celei de-a treia (fig. III.4,b).

În grupa metil, neplanară, sînt posibile două *vibrații de deformare* (δCH_3): o *vibrație de deformare simetrică* (δCH_3 sim) (*symmetrical bending*), în care toți atomii de hidrogen se depărtează și se apropie în fază de axa grupei (fig. III.4,c), și o *vibrație de deformare asimetrică* (δCH_3 asim) (fig. III.4,d), în care doi atomi de hidrogen se deplasează spre interior, iar al treilea spre exterior și invers. Uneori este descris un alt mod de vibrație al grupei metil (*methyl-rocking*), rezultat prin asocierea celor două moduri de deformare descrise cu o oscilație apreciabilă a legăturii C—CH₃. Mai poate fi menționată torsionarea oscilatorie a întregii grupe CH₃ în jurul legăturii C—CH₃.

b. **Vibrațiile legăturilor C—C.** Vibrațiile de valență și de deformare ale legăturilor C—C, care alcătuiesc scheletul hidrocarburilor polimetilenice liniare, ar putea fi sugerate de mișcările burdufului de acordeon. Aceste vibrații sînt puternic cuplate și dau loc la absorbții slabe în infraroșu. Cu tot interesul pe care l-ar prezenta în studiul structurilor moleculare, analiza vibrațională a legăturilor C—C este practic imposibilă. Unele încercări de atribuire s-au făcut la alcani și cicloalcani [1, 3]. Rezultate mai bune au fost obținute în Raman.

2. Hidrocarburi saturate aciclice

a. Alcani normali

Cunoașterea mai aprofundată a spectrelor alcanilor este deosebit de importantă pentru chimia organică, deoarece unitățile caracteristice ale acestor hidrocarburi constituie elemente componente ale majorității moleculelor organice.

Pentru primii termeni ai seriei omologe cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ s-au putut face atribuții exacte ale benzilor de absorbție pe baza analizei vibraționale complete [4].

a. **Metanul și etanul.** *Metanul* reprezintă unica hidrocarbură în care cele patru valențe ale atomului de carbon cu hibridizare ideală sp^3 sînt orientate conform modelului tetraedric al lui van't Hoff. Analiza vibrațională a moleculei de metan și metan deuterat, cum și studiul spectrelor infraroșii și Raman, confirmă acest model [4].

Tratat ca un sistem de cinci puncte orientate tetraedric, metanul se încadrează în grupa punctuală cubică T_d (v. fig. I.29). Din cele nouă moduri de vibrație posibile, două sînt dublu degenerate (E) și șase triplu degenerate (F_2). Rezultă patru vibrații fundamentale redată în tabela III.1.

Tabela III.1

Vibrații fundamentale în CH₄ și CD₄ [2]

Atribuția și specia vibrației	Frecvența, cm ⁻¹		Activitatea	Felul vibrației
	CD ₄	CH ₄		
$\nu_1 (A_1)$	2084,7	2914,2	R	ν CH sim
$\nu_2 (E)$	1054	1526	R	δ HCH asim
$\nu_3 (F_2)$	2258,2	3020,3	IR+R	ν CH asim
$\nu_4 (F_2)$	995,6	1306,2	IR	δ HCH asim

Dintre acestea sînt active numai în Raman modurile ν_1 și ν_2 ; ν_3 este activ atît în infraroșu cît și în Raman, iar ν_4 este activ numai în infraroșu (fig. III.5).

Activitatea vibrațiilor confirmă justa alegere a modelului tetraedric pentru molecula de metan. Orice altă configurație, de exemplu planară (cu simetrie D_{4h}) sau piramidală (C_{4v}), excluse de altfel și pe baza lipsei de izo-

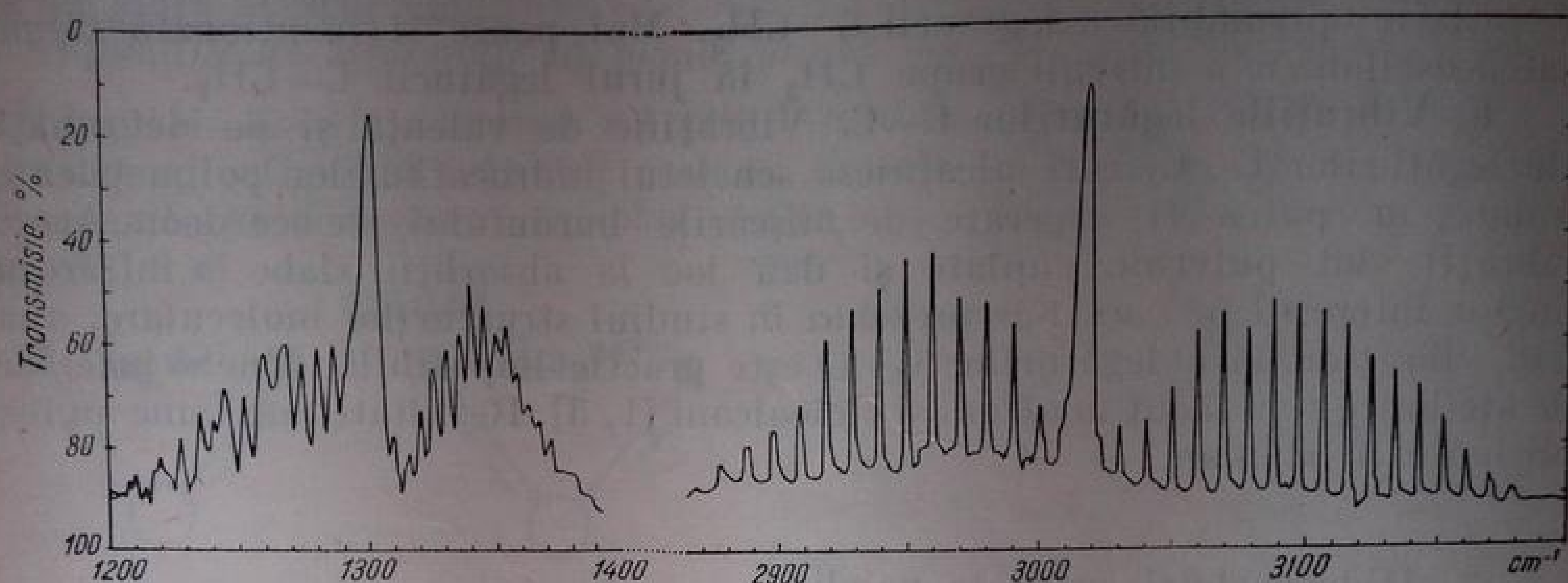


Fig. III. 5. Spectrul infraroșu al metanului (gaz).

merie a compușilor disubstituiți [5], ar trebui să prezinte un număr mai mare de benzi active în infraroșu. Modelul tetraedric este confirmat și de structura rotatorie a benzilor [6].

La *etan* [7, 8] este posibilă și o vibrație de schelet C—C care, însă, din cauza simetriei moleculare, este activă numai în spectrul Raman (banda de la 993 cm^{-1}). Structura etanului a făcut obiectul multor discuții. Analiza spectrelor de vibrație ale etanului C_2H_6 și etanului deuterat C_2D_6 nu pune în evidență existența rotației libere în jurul legăturii C—C. Dintre cei doi izomeri de conformație posibili (v. mai departe), între conformația eclipsată cu simetrie D_{3h} (12 vibrații fundamentale dintre care nouă active în Raman) și conformația intercalată cu centru de simetrie D_{3d} (12 vibrații fundamentale, șase active în Raman) molecula adoptă pe cea din urmă ca fiind preferată energetic. Apare deci unul singur din cei doi izomeri de conformație posibili. Izomerul „eclipsat” apare ca o formă de trecere în concentrații extrem de mici.

Vibrațiile de valență și vibrațiile de deformare ale legăturilor C—H din cele două grupe metil se încadrează în tabloul general al vibrațiilor C—H din alcani.

La termenii superiori, tratarea teoretică exactă se complică mult. Fiecare termen din seria omologă a hidrocarburilor saturate aciclice, cu formula generală C_nH_{2n+2} , prezintă $9n$ moduri normale de vibrație corespunzătoare vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H și C—C și vibrațiilor de deformare $H-\hat{C}-H$, $H-\hat{C}-C$ și $C-\hat{C}-C$. Modul de repartiție și regiunea spectrală în care apar benzile corespunzătoare acestor vibrații sînt redată în tabela III.2 [9].

Tabela III.2

Numărul modurilor normale de vibrație în hidrocarburi cu formula generală $C_n H_{2n+2}$

Notația	Tipul vibrațiilor	Numărul modurilor normale de vibrație	Regiunea, cm^{-1}
$\nu C-H$	Vibrații de valență C-H	$2n+2$	2800—3000
$\nu C-C$	Vibrații de valență C-C	$n-1$	800—1200
$\delta H-\hat{C}-H$	Vibrații de deformare $H-\hat{C}-H$ (6 moduri ale celor două grupe CH_3 și $n-2$ moduri ale grupelor CH_2)	$n+4$	1340—1460
$\delta H-\hat{C}-C$	Vibrații de deformare $H-\hat{C}-C$ (4 moduri ale celor două grupe CH_3 și $3n-6$ ale grupelor CH_2)	$3n-2$	520—650
$\delta C-\hat{C}-C$	Vibrații de deformare $C-\hat{C}-C$	$n-2$	150—520
$\delta C-Ct$	Vibrații de torsionare în jurul celor $n-1$ legături C-C	$n-1$	200—300

Numărul efectiv de vibrații fundamentale active în infraroșu și Raman este determinat de simetriile izomerilor de conformație respectivi.

b. Izomeri de conformație. Interpretarea spectrelor multor alcani este complicată prin faptul că în soluție, lichid sau în vapori, aceste substanțe există sub forma unui amestec de doi sau mai mulți izomeri de conformație (rotameri).

Rotația liberă în jurul legăturii simple C—C reprezintă un caz extrem de rar. Din cauza respingerii care se produce între atomii de hidrogen la trecerea unuia în fața celui-lalt, aproape tot timpul molecula adoptă forme privilegiate în care energia potențială este minimă; aceste forme reprezintă *izomerii de rotație* sau *de conformație* [10]. În soluții, unde energia care trebuie învinsă la trecerea unui izomer în altul este mai mică, izomerii de rotație coexistă în proporții determinate de condițiile de temperatură, diluție etc. Izomerii de conformație nu se pot izola chimic, deși reprezintă specii moleculare distincte; ei pot fi puși însă în evidență prin studiul variației spectrelor de vibrație la diferite temperaturi.

În cazul simplu al etanului, format din două grupe metil simetrice, molecula poate adopta două conformații: o conformație *eclipsată* *e* (fig. III.6, *e*) și o conformație *intercalată* *i* (fig. III.6, *i*). Variația energiei potențiale în cursul unei rotații de 360° este redată în fig. III.7. Formele intercalate sînt

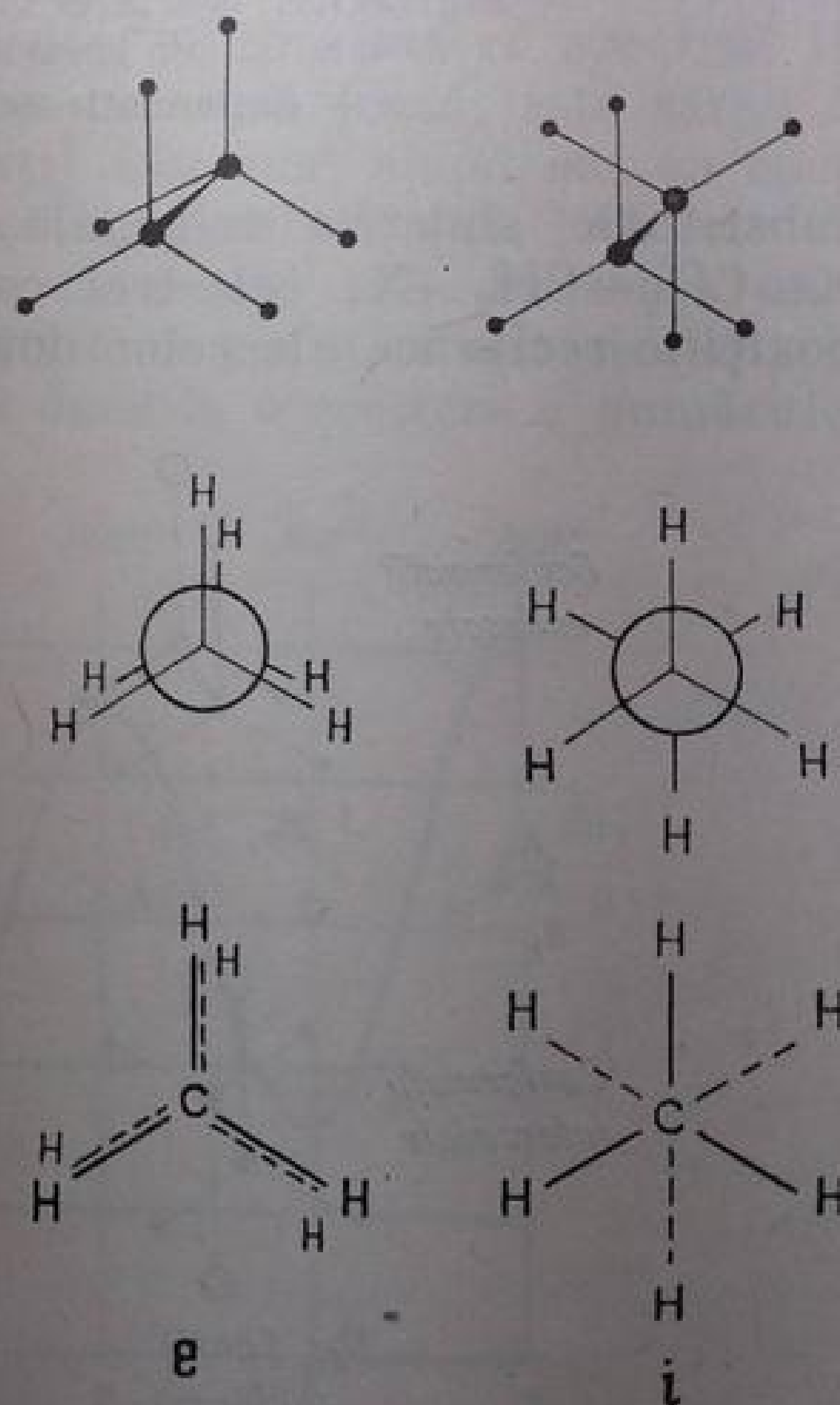


Fig. III. 6. Conformațiile etanului în trei moduri de reprezentare: *e* — conformație eclipsată; *i* — conformație intercalată.

mai sărace în energie decît formele eclipsate. Molecula va adopta deci formele intercalate, mai stabile. La etan, din cauza echivalenței celor două jumătăți, nu se pot distinge spectroscopic cele trei conformații intercalate perfect echivalente. Aceste conformații devin însă distincte dacă se modifică prin

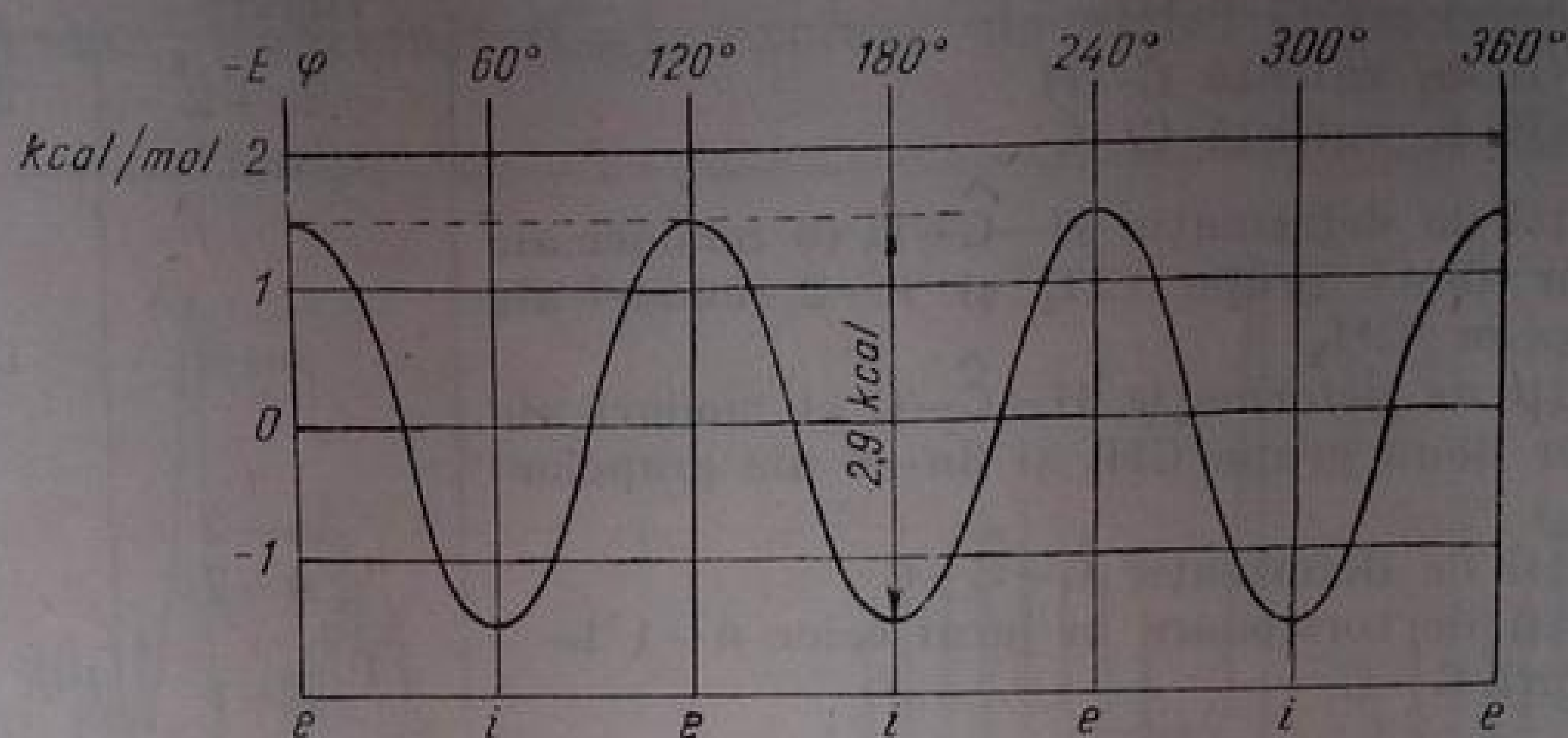


Fig. III.7. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație φ în molecula etanului:

e — conformație eclipsată; i — conformație intercalată.

substituție simetria trigonală a grupelor metil. În compuși de tipul $X-CH_2-CH_2-X$, cele trei conformații intercalate diferă între ele prin pozițiile reciproce ale celor două legături $C-X$.

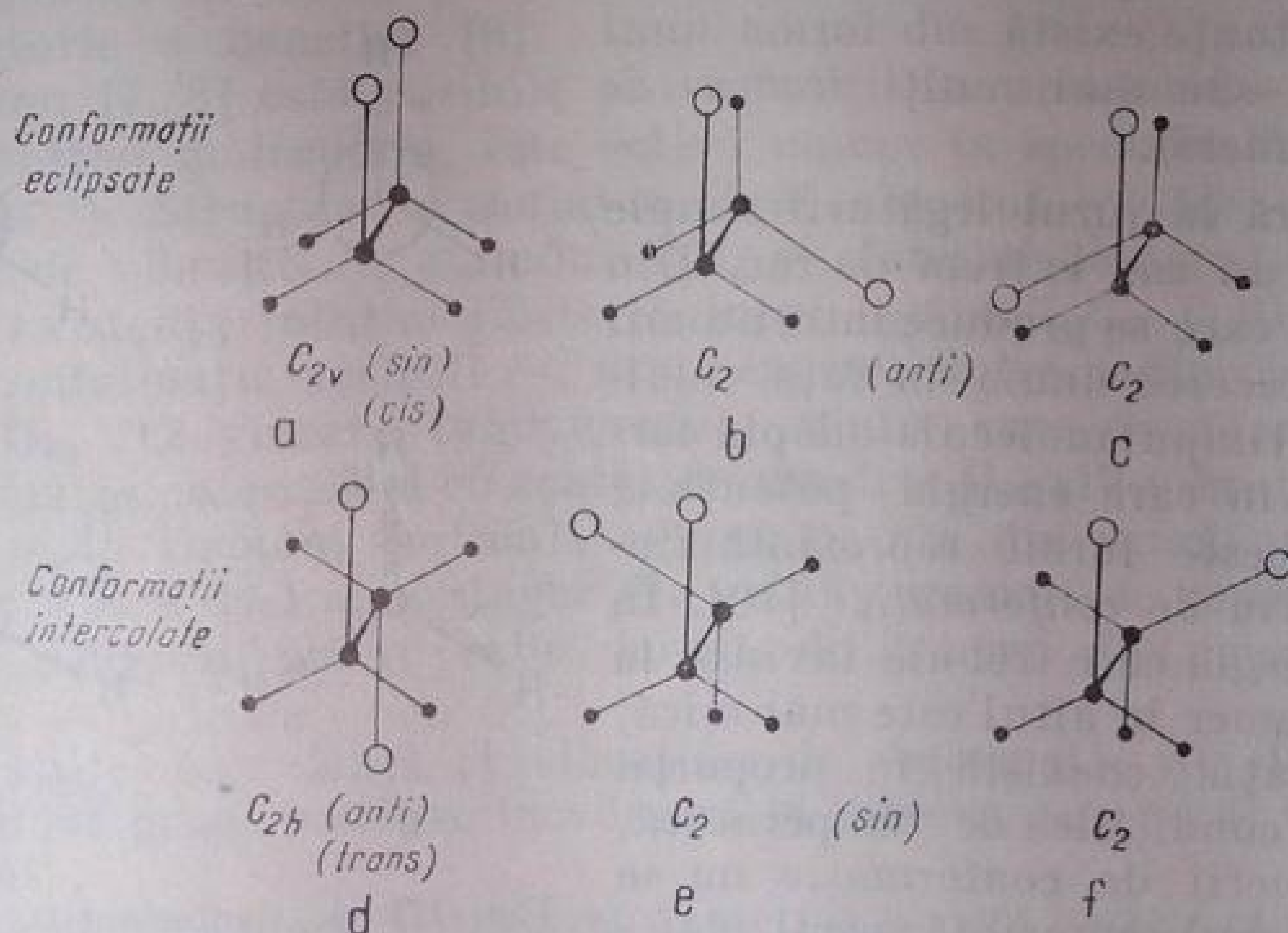


Fig. III. 8. Conformațiile butanului normal:

C_{2v} , C_2 , C_{2h} — grupe punctuale.

Existența izomerilor de conformație la alcanii normali a fost pusă în evidență întâi prin spectrul Raman [11] și apoi în infraroșu [12, 13].

Primul reprezentant din seria hidrocarburilor saturate la care s-a demonstrat pe cale spectroscopică existența izomerilor de conformație a fost butanul.

Calculul vibrațional al *n*-butanului [14—16] poate fi simplificat dacă se consideră molecula ca un etan disubstituit. Conformațiile posibile teoretic sînt redată în fig. III.8 și fig. III.9.

Conformațiilor eclipsate (fig. III.8, *a—c*) le corespunde o formă *sin* cu simetria C_{2v} și două conformații *anti* echivalente cu simetria C_2 [18a]. După alte nomenclaturi, conformația *sin* eclipsată se notează cu *cis*, iar conformația *anti* eclipsată, cu *anti* paralel [18 b] sau *gauche* [18 c]. Curba variației energiei potențiale în funcție de rotația în jurul legăturii $C_2—C_3$ este redată în fig. III.9. Conformațiile intercalate au energia potențială minimă. Molecula va adopta deci una din cele trei conformații intercalate (fig. III.8, *d—f*).

Conformația intercalată *anti* (fig. III.8, *d*) prezintă o singură formă *trans* cu cele două grupe CH_3 opuse, rezultată prin rotirea unităților $CH_3—CH_2$ (considerate rigide) cu 180° una față de cealaltă. Sînt posibile însă două forme *sin* echivalente (fig. III.8, *e, f*) rezultate prin rotirea cu 120° , respectiv 240° , a uneia din cele două jumătăți de moleculă [17, 18].

Conformația *anti* cu centru de simetrie — C_{2h} — exclude activitatea simultană a vibrațiilor în IR și Raman. Experimental se constată că spectrul IR și Raman al butanului în stare solidă, la temperatură joasă, este sărac în benzi; acest aspect corespunde unei conformații *anti*, mai simetrice, cu energie mai scăzută, deci mai stabilă. La ridicarea temperaturii [13, 19], formele *sin*, mai bogate în energie, apar în echilibru cu forma *anti*. Prezența unor forme moleculare suplimentare cu conformații mai puțin simetrice (*sin*) în spectrul butanului lichid și în fază de vapori duce la o creștere a numărului

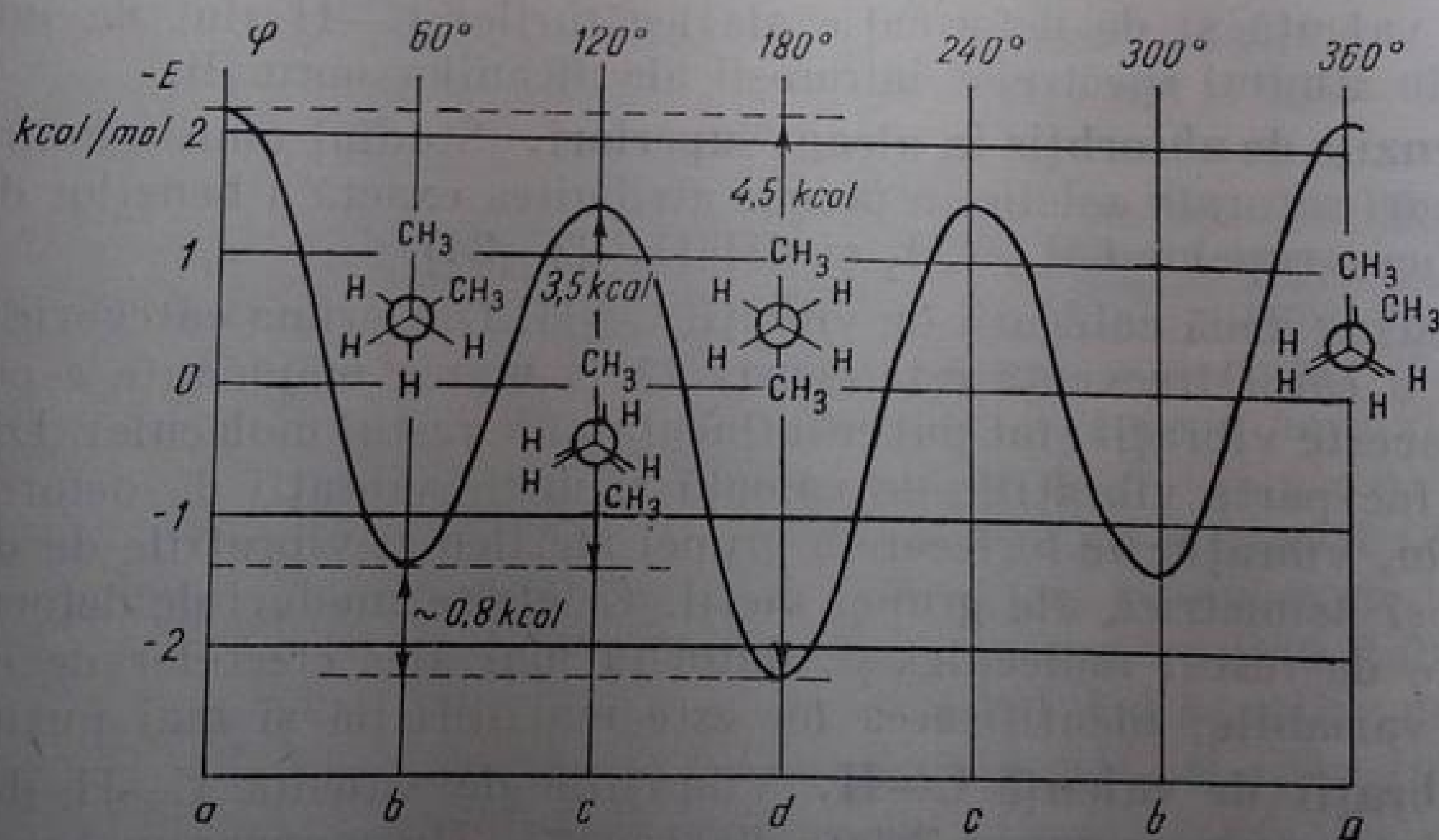


Fig. III. 9. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație φ la molecula butanului:

a — conformație *sin*-eclipsată; *b* — *sin*-intercalată; *c* — conformație *anti*-eclipsată; *d* — conformație *anti*-intercalată.

de benzi în spectru. Benzile suplimentare față de cele ale formei *anti* au fost atribuite vibrației formei *sin*.

Prin studiul cu raze X [20] s-a stabilit că termenii superiori ai seriei C_nH_{2n+2} adoptă, în stare cristalină, configurația planară *trans-zig-zag*, cores-

punzătoare conformației *anti* intercalate. În stare lichidă sau în soluție coexistă mai mulți izomeri; prin urmare, spectrele lichidelor sau soluțiilor sînt mai complicate. În cazul cel mai favorabil, în lichid există o singură formă stabilă în plus față de izomerul prezent în starea solidă. Prin măsurarea variației intensității benzilor celor două forme la diferite temperaturi, se pot determina direct diferențele de energie dintre ele cu aceeași precizie ca din datele termodinamice [12, 13].

În catenele alcanilor normali cu număr par de atomi de carbon, care au un centru de simetrie, regula excluziunii mutuale interzice coincidențe între unele benzi din IR și Raman; în catene cu număr impar de atomi de carbon coincidențele sînt permise. Pentru determinarea simetriilor la catene polimetilenice lungi, metodele aplicate la molecule simple nu mai sînt satisfăcătoare. În prezent se dezvoltă noi adaptări ale metodelor clasice de calcul pentru aceste sisteme [2, 21].

Determinările curente se efectuează în stare lichidă sau în soluție, deci pe amestecurile de izomeri conformaționali; deși fiecare izomer are teoretic grupul său de benzi caracteristice, atribuirea exactă a frecvențelor nu este posibilă; la aceasta contribuie, în primul rînd, asemănarea spectrelor de hidrocarburi cu un număr mai mare de cinci atomi de carbon. Vibrațiile de schelet (ale legăturilor C—C), atît de importante în acest caz, nu sînt bine precizate nici la molecule mai mici; fenomenele de cuplaj vibrațional care au loc în catenele mai lungi fac imposibilă, în cele mai multe cazuri, atribuirea frecvențelor individuale. Din această cauză, numai benzile caracteristice vibrațiilor de valență și de deformare ale legăturilor C—H sînt de importanță practică în studiul spectrelor infraroșii ale alcanilor normali.

c. Benzile de absorbție în alcani superiori. Studiul unui număr mare de hidrocarburi saturate aciclice a permis atribuirea exactă a benzilor de absorbție specifice grupelor CH_3 , CH_2 și CH [1, 22—24].

Se disting două categorii de vibrații C—H. Din prima categorie fac parte vibrațiile a căror frecvență este constantă la marea majoritate a compușilor studiați; aceste vibrații sînt puțin influențate de restul moleculei. Din această categorie fac parte vibrațiile de valență și unele vibrații de deformare, ca, de exemplu, vibrația de forfecare a grupei metilen și vibrațiile de deformare simetrică și asimetrică ale grupei metil. Celelalte moduri de deformare sînt influențate de restul moleculei și, datorită mai ales efectelor de cuplaj, au frecvențe variabile; identificarea lor este mai dificilă și mai puțin precisă.

d. Vibrații de valență C—H. Vibrațiile de valență C—H dau loc la absorbții intense în regiunea $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Un monocromator cu putere de rezoluție satisfăcătoare poate pune în evidență cel puțin patru benzi de absorbție aparținînd vibrațiilor de valență C—H din hidrocarburile saturate aciclice. Aceste benzi sînt atribuite grupelor CH_3 și CH_2 .

1. *Grupa CH_3 .* Vibrația de valență simetrică νCH_3 sim a grupei metil are loc cu o frecvență de 2872 cm^{-1} . Vibrația de valență asimetrică νCH_3 asim a aceleiași grupe are o frecvență de 2962 cm^{-1} . Benzile atribuite acestor două moduri de vibrație nu prezintă deplasări mai mari de $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ la hidrocarburile saturate aciclice cu catene normale (tabela III.3).

Un studiu detaliat al alcanilor normali [24] relevă faptul că vibrația de valență a grupei CH_3 marginale este puțin sensibilă la trecerea de la starea lichidă (sau soluție) la starea cristalină.

La unii n -alcani în stare cristalină s-a semnalat o scindare a benzii vibrației de valență asimetrice a grupei CH_3 , în două componente [25]. Astfel $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ și $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ au un dublet νCH_3 asim la 2953 și 2958 cm^{-1} . În spectrul $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ dubletul a fost semnalat mai demult la 2958—2965 cm^{-1} [25]. Prezența dubletului la aceste hidrocarburi pare să fie o consecință a modificării cristaline triclinice, deoarece apare și în modificarea triclinică a acidului heptadecanoic [26].

Tabela III.3

Benzile νCH_2 și νCH_3 în hidrocarburi saturate aciclice cu catene normale [25]

Hidrocarbura	Starea fizică	νCH_2 , cm^{-1}		νCH_3 , cm^{-1}	
		asim	sim	asim	sim
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Lichid	2924/	2852	2957	2873
	Solid	2918 *	2847	2953/8	2871
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Lichid	2925/	2854	2937	2873
	Solid	2916 *	2849	2955	
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	Soluție (CCl_4)	2927	2854	2955	2872
	Solid	2916 *	2849	2954/60	2872
$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	Solid	2918	2850	2955	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Soluție (CCl_4)	2927	2853—2855	2954—2958	2869—2872

Pentru seria cu formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ în care $n=6, 7, \dots, 36$, valorile sînt cuprinse între 2954—2958 cm^{-1} pentru νCH_3 asim și 2869—2872 cm^{-1} pentru νCH_3 sim.

2. *Grupa CH_2 . Vibrația de valență simetrică, νCH_2 sim, a grupei metilen produce o bandă de absorbție la circa 2853 cm^{-1} . Banda vibrației asimetrice apare la circa 2926 cm^{-1} . Ca și la grupa metil, frecvențele vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupei metilen nu prezintă abateri importante de la aceste poziții, în seria hidrocarburilor saturate aciclice cu catene normale. O comparare a spectrelor unor alcani normali cu catene de 6—36 atomi de carbon [24] arată că frecvența vibrației de valență asimetrică a grupei CH_2 este cu aproximativ 10 cm^{-1} , iar cea a vibrației asimetrice, cu aproximativ 5 cm^{-1} mai înaltă în stare lichidă sau în soluție decît în stare solidă (tabela III.3).*

3. *Intensitatea benzilor νCH . Intensitatea relativă a benzilor de absorbție νCH depinde de raportul cantitativ dintre grupele CH_3 și CH_2 din molecula de alcan.*

Calitativ se observă că benzile vibrațiilor de valență asimetrică de la 2926 cm^{-1} și 2962 cm^{-1} ale grupelor CH_2 , respectiv CH_3 , sînt mai intense decît ale vibrațiilor simetrice corespunzătoare grupelor respective. Măsurarea intensității acestor benzi poate servi la determinarea numărului de grupe CH_2 sau CH_3 din moleculă; astfel de determinări pot aduce o contribuție importantă la stabilirea structurii moleculare.

În hidrocarburi saturate aciclice liniare cu un număr mai mare de patru atomi de carbon în catenă, intensitatea benzilor grupelor CH_2 crește propor-

țional cu lungimea catenei, deci cu numărul de grupe CH_2 ; grupa CH_3 nu prezintă o variație similară. În fig. III.10 sînt redată secvențele spectrelor infraroșii ale unor alcani normali cu număr crescînd de grupe CH_2 în catenă. Se observă că pe măsură ce catena se lungeste (raportul între numărul de grupe CH_2 față de CH_3 crește) intensitatea relativă a benzilor νCH_3 scade [27].

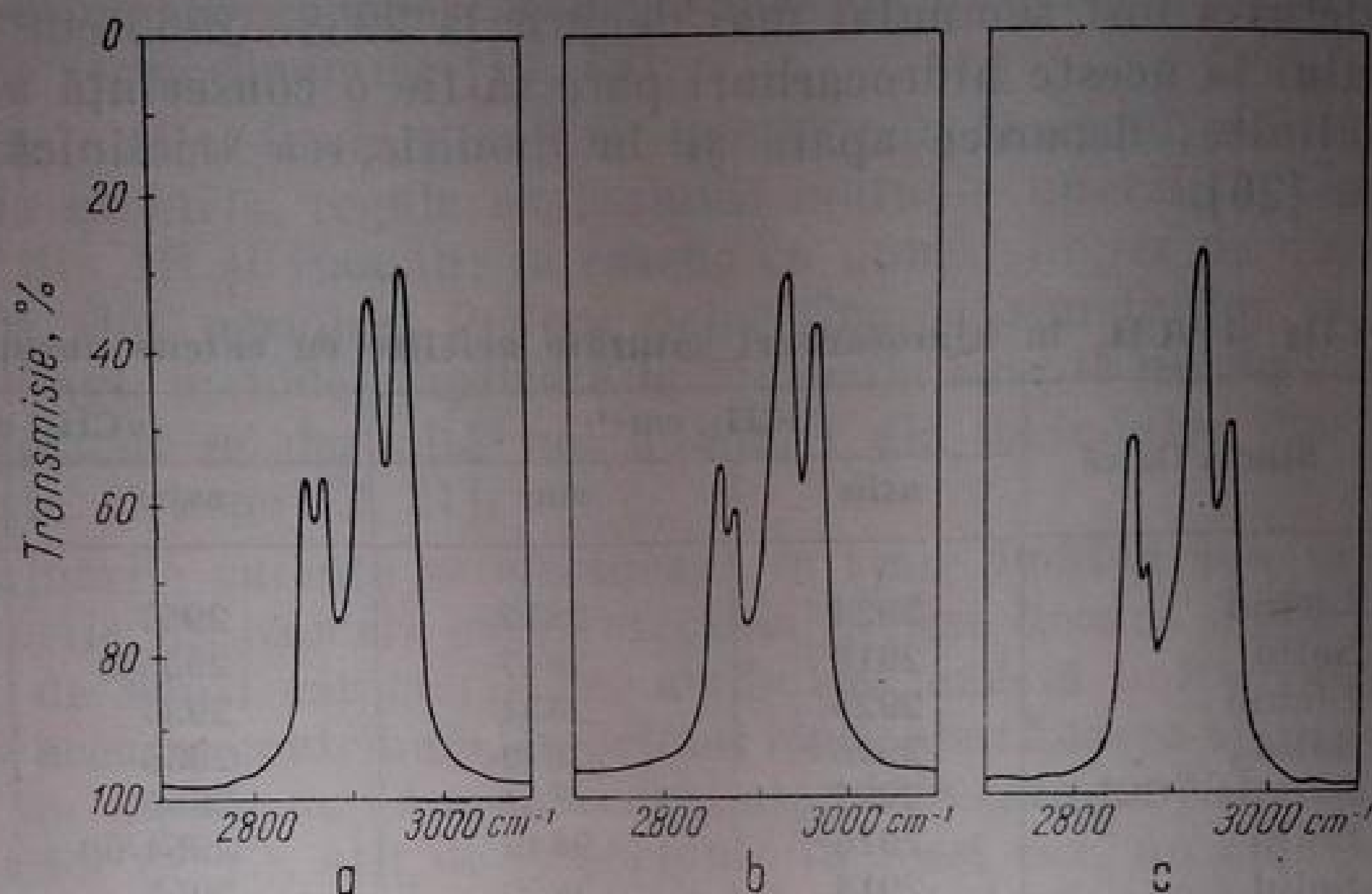


Fig. III. 10. Spectrele infraroșii ale unor alcani normali în regiunea vibrațiilor de valență C—H:
a — *n*-hexan; b — *n*-heptan; c — *n*-decan.

Prin măsurarea coeficientului de extincție molară [27] la *n*-alcani cu catene de la 6 pînă la 36 atomi de carbon s-a stabilit un increment de 75 unități pe grupă CH_2 pentru banda de la 2926 și 45 unități pe grupă CH_2 pentru banda de la 2853 cm^{-1} . Grupa CH_3 are incremente mici.

Intensitatea benzii νCH_2 asim de la 2926 cm^{-1} crește liniar cu numărul de grupe CH_2 [24].

În urma unor determinări cantitative mai precise, bazate pe măsurarea intensității absorbției integrate [28] la un număr mare de alcani cu catene liniare și ramificate, s-a propus o relație prin care se poate determina numărul de grupe CH_3 , CH_2 și CH din moleculă:

$$N = N_{\text{CH}_3} a + N_{\text{CH}_2} b + N_{\text{CH}} c$$

în care N_{CH_3} , N_{CH_2} și N_{CH} reprezintă numărul de legături C—H din grupele metil, metilen și metin din moleculă, iar a , b și c sînt coeficienți de proporționalitate cu valorile 4,412; 3,809 respectiv 1,388. Intensitățile de absorbție integrată calculate concordă cu cele observate experimental în cazul alcanilor cu catene liniare.

Relația de mai sus nu este aplicabilă în cazul hidrocarburilor cu catene ramificate mai complexe, din cauza accentuării interacțiunii grupelor CH_3 , CH_2 și CH . La aceste hidrocarburi, rezultate mai bune se obțin prin măsurarea intensității de la 1375 cm^{-1} pentru grupa metil și 890 cm^{-1} pentru grupa etil.

Deși, în principiu, aditivitatea intensității benzilor CH se respectă în orice catenă hidrocarbonată, valorile stabilite la *n*-alcani nu se reproduc riguros la celelalte clase de compuși organici (v. capitolele respective). Prezența atomilor polari modifică constanta de forță (frecvența) și intensitatea benzilor vibrațiilor legăturilor C—H ale grupelor vecine din restul hidrocarbonat.

În fig. III.11 se reprezintă schematic pozițiile și intensitățile relative ale benzilor de absorbție ale vibrațiilor de valență ale grupelor CH₃, CH₂ și CH din hidrocarburile saturate aciclice cu catene normale; se remarcă intercalarea caracteristică a frecvenței vibrațiilor grupelor metil și metilen, cum și intensitatea mai mare a benzilor vibrațiilor de valență ν CH asimetrice.

b. Vibrații de deformare. Atribuțiile benzilor corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale grupelor CH₃ și CH₂ se bazează nu numai pe compararea unui număr mare de spectre de hidrocarburi, ci și pe utilizarea datelor obținute la analiza matematică a vibrațiilor în hidrocarburile simple.

După cum s-a arătat înainte există vibrații de deformare care au frecvențe aproape constante; dintre acestea fac parte vibrațiile de deformare care au loc cu modificări ale unghiurilor dintre valențe (vibrațiile de forfecare ale grupei CH₂ și cele două vibrații de deformare ale grupei CH₃). Celelalte moduri de deformare sînt mai mult sau mai puțin influențate de elementele structurale învecinate. Variația poziției și intensității acestor benzi este rezultatul unor cuplări cu alte vibrații de deformare carbon-hidrogen sau cu vibrații de valență carbon-carbon (de schelet). Din această cauză este dificil să se stabilească limitele precise ale regiunilor caracteristice acestor moduri de vibrație.

1. *Grupa CH₃.* Vibrația de deformare simetrică a grupei metil (fig. III.4, c) produce o absorbție la 1365—1380 cm⁻¹.

Precizarea frecvenței acestei vibrații se bazează pe studiul efectului de masă obținut prin deuterare. Astfel, în etan [6, 7], banda δ CH₃ sim apare la 1379 cm⁻¹; în urma deuterării (C₂D₆), această bandă dispare și este înlocuită de o absorbție corespunzătoare vibrației δ CD₃ sim la 1072 cm⁻¹.

În spectrele alcanilor normali, poziția benzii δ CH₃ sim este relativ constantă. Banda are o valoare analitică deosebită datorită faptului că în această regiune nu apar alte absorbții intense.

În urma unui studiu efectuat la alcanii normali cu catene de la C₂₀ la C₃₀ [29] s-a constatat că frecvența vibrației δ CH₃ sim este independentă de starea cristalină; ea depinde însă de *paritatea* sau *imparitatea* numărului de atomi de carbon din moleculă. Astfel, în catene normale cu număr par de atomi de carbon, frecvența acestei vibrații este cuprinsă între 1365 și 1368 cm⁻¹, în

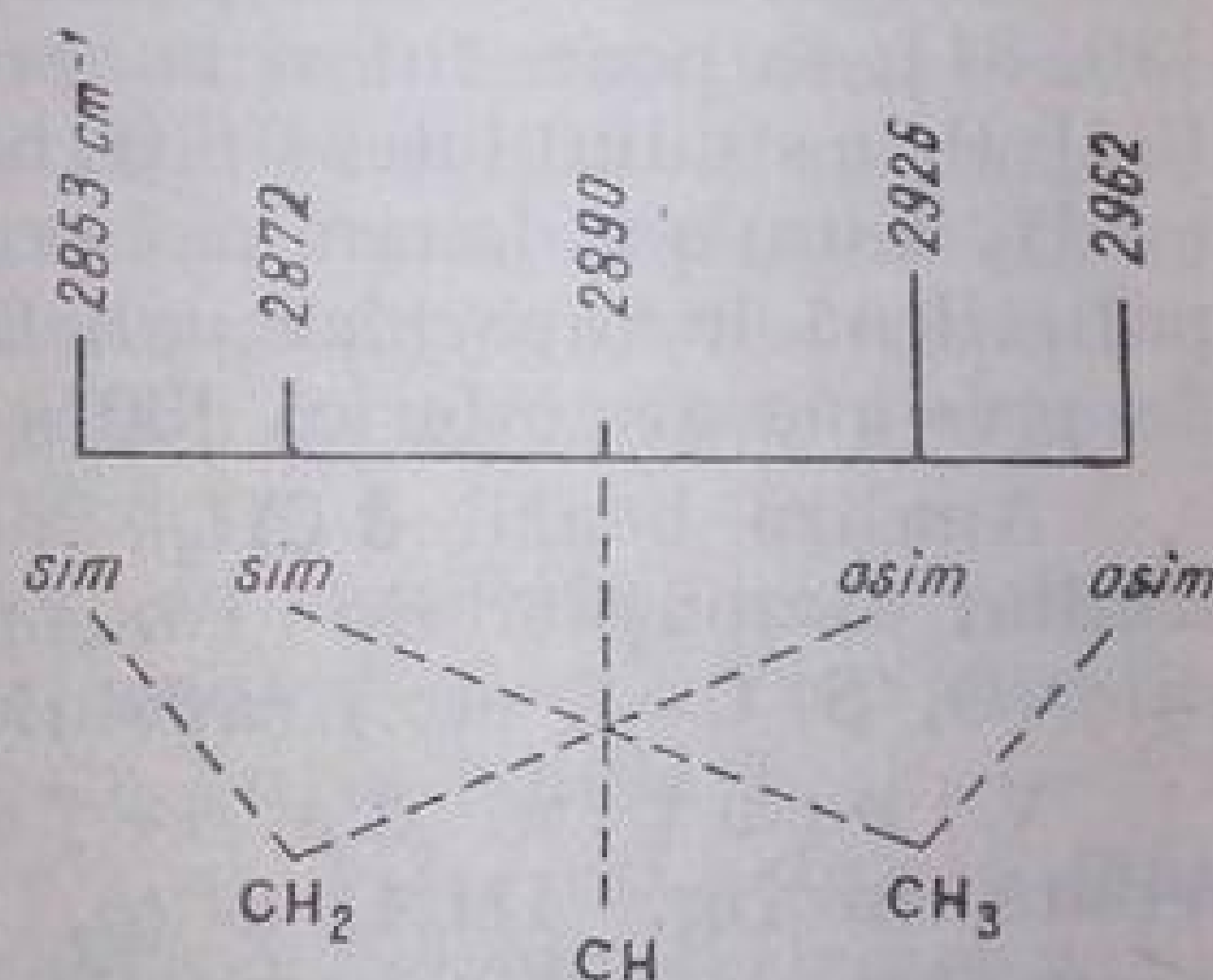


Fig. III. 11. Repartiția benzilor ν CH saturat în regiunea 2800—3000 cm⁻¹. Înălțimea liniilor arată aproximativ intensitățile relative medii.

timp ce în catene cu număr impar de atomi de carbon are valori puțin mai mari, cuprinse între 1373 și 1376 cm^{-1} [25].

Prezența acestor benzi în spectrele infraroșii ale hidrocarburilor cu catene polimetilenice lungi poate constitui indicația unei structuri ramificate. La polietilenă, banda corespunzătoare vibrației δCH_3 sim apare la 1375 cm^{-1} [30, 31]; ea poate folosi la aprecierea numărului de grupe metil din moleculă [24]. Prin studiul intensității benzilor de la 1375 cm^{-1} (δCH_3 sim) și 2958 cm^{-1} (νCH_3 asim) s-a determinat gradul de ramificare al unor tipuri comerciale de polietilenă în raport cu polietilena preparată din diazometan sau polietilena de presiune atmosferică [30].

Analiza benzii δCH_3 sim are, de asemenea, o importanță practică în studiul compușilor care conțin în vecinătatea grupei metil elemente structurale (O, S, C=C etc.) capabile să influențeze vibrația acestei grupe.

Vibrația de deformare asimetrică a grupei metil redată în fig. III.4, *d* (p. 190) are o bandă corespunzătoare în jurul frecvenței de 1460 cm^{-1} . Faptul că această frecvență este foarte apropiată de aceea a vibrației de forfecare a grupei metilen limitează posibilitatea utilizării benzii pentru identificarea grupei CH_3 în compuși cu structură necunoscută.

În spectrele alcanilor cu mase moleculare mici, în care raportul între grupele CH_3 și CH_2 este mare, banda δCH_3 asim se poate distinge de cea atribuită grupei metilen [32].

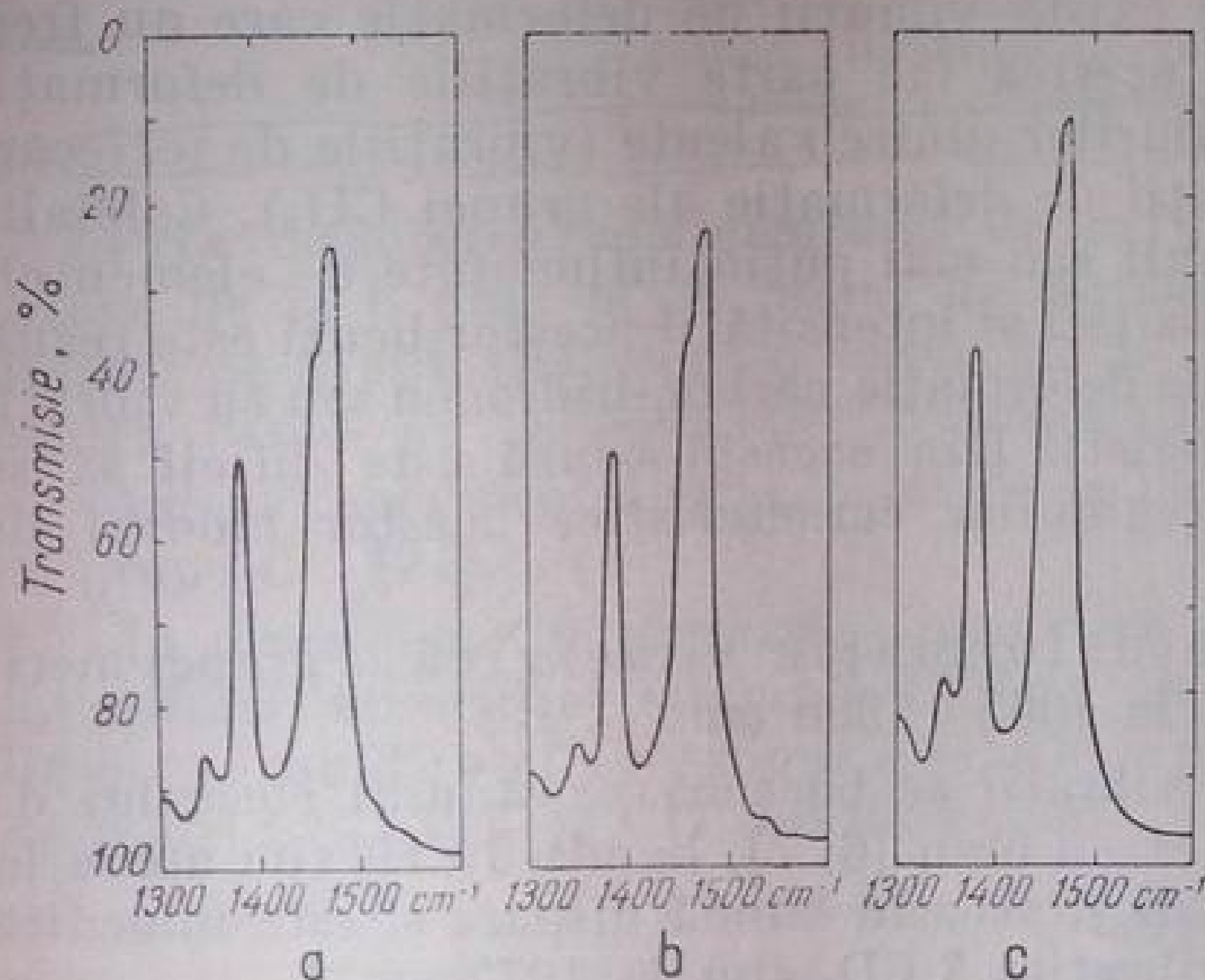


Fig. III. 12. Spectrele infraroșii ale unor alcani normali în regiunea vibrațiilor de deformare C—H:
a — *n*-hexan; b — *n*-heptan; c — *n*-decan.

În spectrele alcanilor cu catene medii, ea apare ca un umăr al benzii δCH_2 (fig. III.12, *a—c*); la alcanii cu catene lungi distincția nu mai este posibilă din cauza creșterii numărului de grupe CH_2 față de CH_3 .

Identificarea vibrației δCH_3 asim din această regiune în prezența vibrației de forfecare δCH_2 este de asemenea posibilă în cazul în care una dintre aceste benzi este deplasată din poziția normală (v. cicloalcanii tensionați, cetone, acizi, esteri etc.).

Alte vibrații de deformare ale grupei CH_3 .

Vibrațiile de deformare CH, strâns cuplate cu vibrațiile de schelet C—C, dau loc la absorbții a căror poziție variază considerabil de la o clasă de alcani la alta. Ele apar în regiunea $800\text{—}1250\text{ cm}^{-1}$. Astfel, pentru vibrația de legănare în plan a grupei metil, cuplată cu vibrația legăturii C—C, $\text{CH}_3\text{—C}$, (methyl-rocking), se atribuie, în etan, frecvența de 1190 cm^{-1} [32, 34], iar în propan,

1155 cm^{-1} [1]. Teoretic, în butanul normal vibrația este interzisă în infraroșu din cauza simetriei moleculare [1, 19].

În spectrele alcanilor cu catene normale având 4—18 atomi de carbon, determinate în stare lichidă sau în soluție, s-a atribuit acestei vibrații o bandă slabă care apare între 1132 și 1141 cm^{-1} [34]. În spectrele hidrocarburilor liniare cu un număr mai mare de 20 de atomi de carbon, intensitatea benzii devine prea slabă pentru a putea fi identificată. În stare solidă, cristalină, se remarcă o deosebire între alcanii cu număr par și cei cu număr impar de atomi de carbon. O bandă de intensitate medie apare numai în spectrele alcanilor cu număr impar de atomi de carbon [35]; la alcanii cu număr par de atomi de carbon acest mod de vibrație este inactiv în infraroșu.

Vibrația de torsionare CH_3-C este mai curînd rezultatul unei rotații restrînse a grupei metil, combinată cu vibrația legăturii $\text{C}-\text{C}$. Ea apare în regiuni de frecvență joasă, sub 300 cm^{-1} , și este puțin studiată.

2. Grupa CH_2 . Vibrația de forfecare (fig. III.3, c) este cel mai caracteristic mod de deformare al grupei metilen. În spectrul alcanilor normali, ea dă loc unei absorbții intense la 1467 cm^{-1} . Această bandă se suprapune cu banda vibrației de deformare asimetrică a grupei metil de la 1460 cm^{-1} (v. p. 190). Poziția ei este sensibilă la influența elementelor structurale din vecinătatea grupei. Intensitatea crește proporțional cu numărul de grupe metilen din moleculă. Ca și în cazul vibrației de valență, determinarea coeficienților de extincție molară sau absorbția integrată poate servi la stabilirea raportului numărului de grupe CH_2/CH_3 , deci la aprecierea lungimii catenei hidrocarbone [28].

Vibrația de legănare în plan (rocking) a grupei CH_2 (γCH_2r), (fig. III.3, d). În spectrele alcanilor normali cu un număr mai mare de cinci atomi de carbon, în soluție sau în stare lichidă, apare constant o bandă medie-intensă cu frecvență de $720 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrației γCH_2r . La termenii inferiori frecvența crește moderat. Regiunea este indicată pentru identificarea catenelor polimetilenice. S-a remarcat că hidrocarburile care conțin o catenă liniară de patru atomi au o bandă intensă la 740 cm^{-1} , iar cele cu o catenă de trei atomi sau o grupă etil, la 770 cm^{-1} . Pe baza acestor observații s-a sugerat identificarea prezenței a două, trei, patru sau cinci grupe CH_2 învecinate în catenele laterale ale unor molecule complexe din clasa steroidelor [36]. La trecerea din starea lichidă sau soluție în stare solidă, cristalină, are loc, în cele mai multe cazuri, o dedublare a benzii γCH_2r . În locul unei singure absorbții la $720 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ apar două benzi cu intensități inegale la 721 și 730 cm^{-1} . Această dedublare a fost atribuită de unii autori interacțiunilor moleculare în fază cristalină [37]. Studiul comportării în infraroșu a unui număr mare de alcani ($\text{C}_{11}-\text{C}_{64}$) în stare solidă a scos în evidență rolul esențial pe care-l joacă modificarea cristalină a hidrocarburi în acest fenomen [25].

În tabela III.4 sînt redată frecvențele de legănare în plan ale grupei CH_2 la o serie de alcani normali în stare solidă, cristalizată; compușii au fost grupați după modificarea cristalină.

La alcanii normali cu număr par de atomi de carbon, între C_{12} și C_{26} , cristalizați în modificarea triclinică, apare o singură bandă γCH_2r la 717 cm^{-1}

Tabela III.4

Vibrația de legănare în plan γCH_2r [25, 29]

Hidrocarbura (<i>n</i> -alcani)	Modificația cristalină	γCH_2r cm^{-1}	Alte referințe	Hidrocarbura (<i>n</i> -alcani)	Modificația cristalină	γCH_2r cm^{-1}	Alte referințe
C_{11}	Ortorombic	720 728	38	C_{20}	Triclinic	721	
C_{13}	"	723 734	38	C_{22}	"	721	
C_{17}	"	718 728	39	C_{24}	"	721	
C_{19}	"	720 740	38	C_{26}	"	721	
C_{21}	"	722 735		C_{28}	Monoclinic	719 731	
C_{23}	"	722 734		C_{30}	"	722 735	
C_{25}	"	722 735		C_{34}	"	720 730	
C_{27}	"	722 735		C_{36}	"	719 731	
C_{29}	"	722 731		C_{64}	"	721 731	
C_{12}	Triclinic	717		$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Lichid sau soluție	721	[38—40]
C_{16}	"	720 731					

[24] sau 721 cm^{-1} [29]. În alcanii normali cu număr impar de atomi de carbon, între C_{11} și C_{29} , cristalizați în modificația ortorombică, banda se dedublează, cele două ramuri fiind distanțate între ele cu $10 \pm 1\text{ cm}^{-1}$; face excepție hidrocarbura C_{19} , la care distanțarea atinge 20 cm^{-1} . Dedublarea are loc și la termenii superiori (C_{28} — C_{64}) cu număr par de atomi de carbon, cristalizați în modificație monoclinică.

De aceste diferențe de comportare, observate în spectrele alcanilor normali în funcție de modificația cristalină, trebuie să se țină seamă la utilizarea analitică a benzii 720 cm^{-1} în cazul în care determinările nu se fac în soluție [24, 29]. Apariția unei benzi la 720 cm^{-1} în materiale complexe nu este o dovadă certă a prezenței unor catene cu mai mult de patru grupe metilen alăturate, așa cum s-a sugerat anterior.

La hidrocarburile cu catene lungi, în soluție, coeficientul de extincție molară aparentă al benzii crește liniar cu numărul de grupe CH_2 din catenă, avînd un increment de trei unități pe fiecare grupă [41]. Banda νCH_2 asim de la 2920 cm^{-1} are o comportare similară [20]. Raportul intensității celor două benzi este independent de numărul de grupe metilen și este același pentru toți alcanii normali în stare lichidă sau în soluție. Se constată, însă, o intensificare considerabilă a celor două benzi la trecerea de la starea lichidă sau soluție la starea solidă [25]. În aducții cu uree ai hidrocarburilor saturate cu catene liniare, intensitățile benzilor γCH_2r de la 720 cm^{-1} și νCH_2 asim de la 2920 cm^{-1} sînt mai mici față de cele din spectrele acelorași hidrocarburi în stare solidă. Spectrele acestor aducții sînt mai curînd comparabile cu ale hidrocarburilor respective în stare lichidă sau în soluție. Aceste observații au dus la presupunerea că în aducții de acest tip legăturile dintre alcani și uree, sînt, ca și legăturile dintre catenele alcanilor în soluție, de tip van der Waals [25].

În polimerii cu catene polimetilenice lungi, dubletul γCH_2r poate servi la determinarea gradului de cristalinitate al materialului. În polietilena solidă, cele două ramuri ale dubletului au frecvențe de 721 și 730 cm^{-1} [30]. Prin răcire la 4°K banda de la 730 cm^{-1} se intensifică, în timp ce banda de

la 721 cm^{-1} rămâne neschimbată. La topire, acest dublet este înlocuit printr-o bandă largă centrată la 721 cm^{-1} . Banda de la 730 cm^{-1} a fost atribuită porțiunii cristaline ordonate, a macromoleculei, iar banda largă de la 721 cm^{-1} , a fost atribuită formei amorse, dezordonate (care cuprinde însă și părțile cristaline în topitură). În fig. III.13 este redat spectrul unei polietilene AS obținută prin procedeul românesc de polimerizare cu amil-sodiu [42].

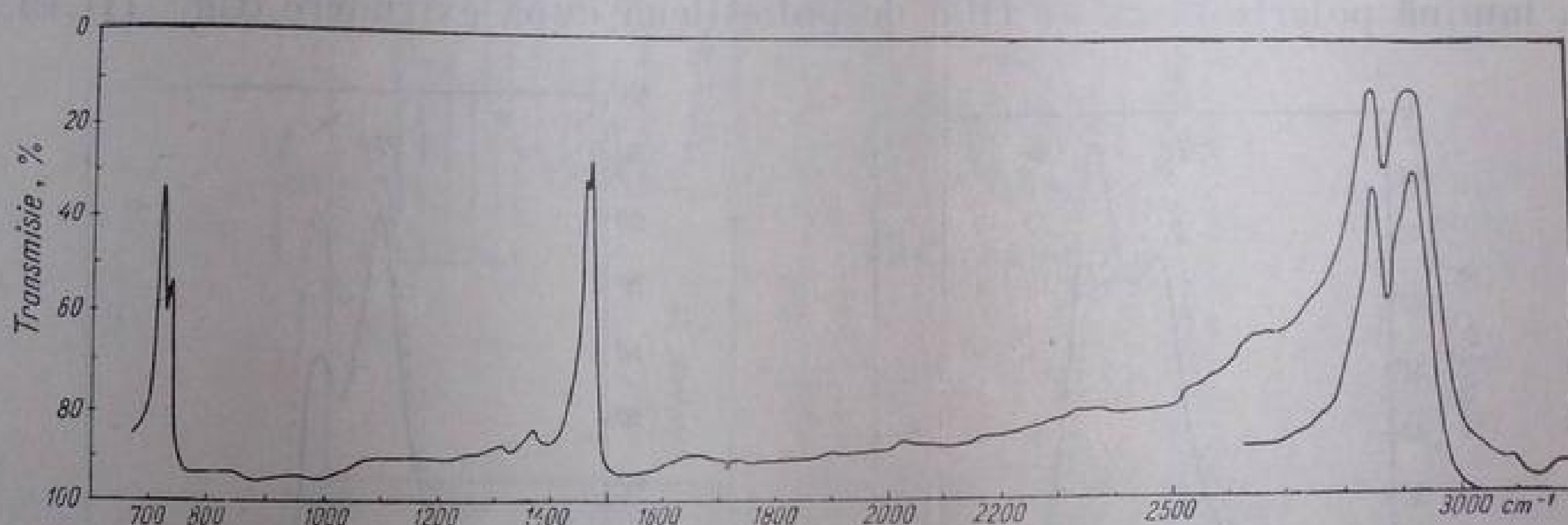


Fig. III. 13. Spectrul infraroșu al polietilenei AS (grad de cristalinitate = 65%).

În fig. III.14 se compară regiunea γCH_2 a trei polietilene cu diferite grade de cristalinitate [44]. Se observă că pe măsură ce crește gradul de cristalinitate, raportul intensității aparente a celor două benzi scade. S-a putut demonstra o scădere a gradului de cristalinitate a polietilenei AS degradată

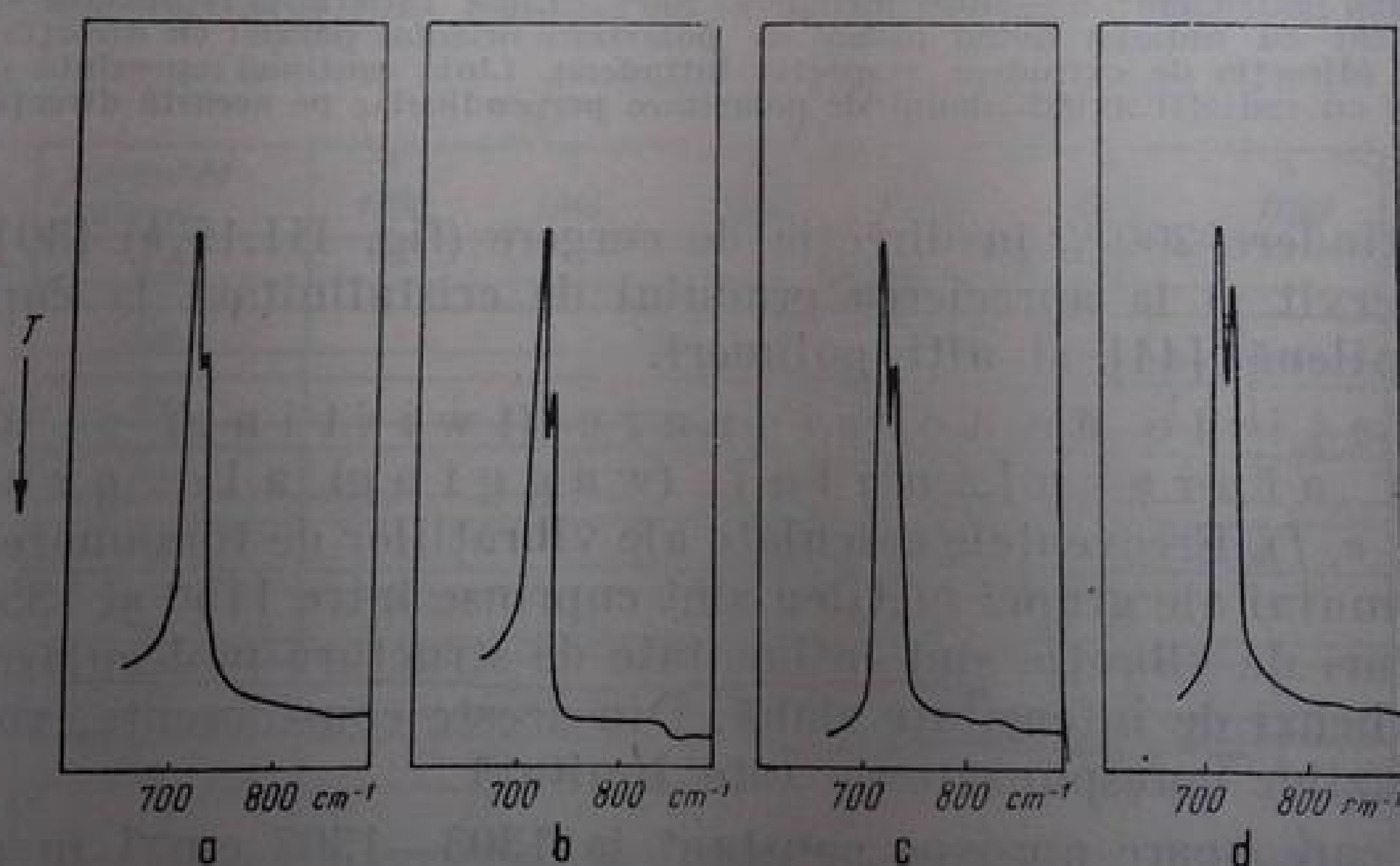


Fig. III.14. Benzile γCH_2 în polietilene cu diferite grade de cristalinitate:

a — ICI, 60%; *b* — AS, 65%; *c* — Hostalen, 80%; *d* — Marlex, 95%.

termic, prin favorizarea structurii dezordonate la temperaturi înalte [42]. Degradarea oxidativă are efect contrar și intensitatea benzii 730 cm^{-1} crește.

Studiul în infraroșu polarizat al hidrocarburilor cu catene lungi a scos în evidență comportarea diferită a celor două ramuri ale dubletului 721 cm^{-1} —

730 cm^{-1} [43, 44]. Astfel, la cristalele hexatriacontanului (C_{36}), banda de la 730 cm^{-1} prezintă dicroism paralel, iar cea de la 721 cm^{-1} are dicroism perpendicular (v. p. 181). La polietilenă se poate aprecia, din raportul dicroic al dubletului 721—730 cm^{-1} , atât gradul de cristalinitate [26] cât și orientarea regiunii cristaline în filme preparate prin extrudare și întindere ulterioară [30].

În fig. III.15 se reprezintă regiunea 700—750 cm^{-1} a spectrelor obținute în lumină polarizată cu un film de polietilenă după extrudare (fig. III.15,a)

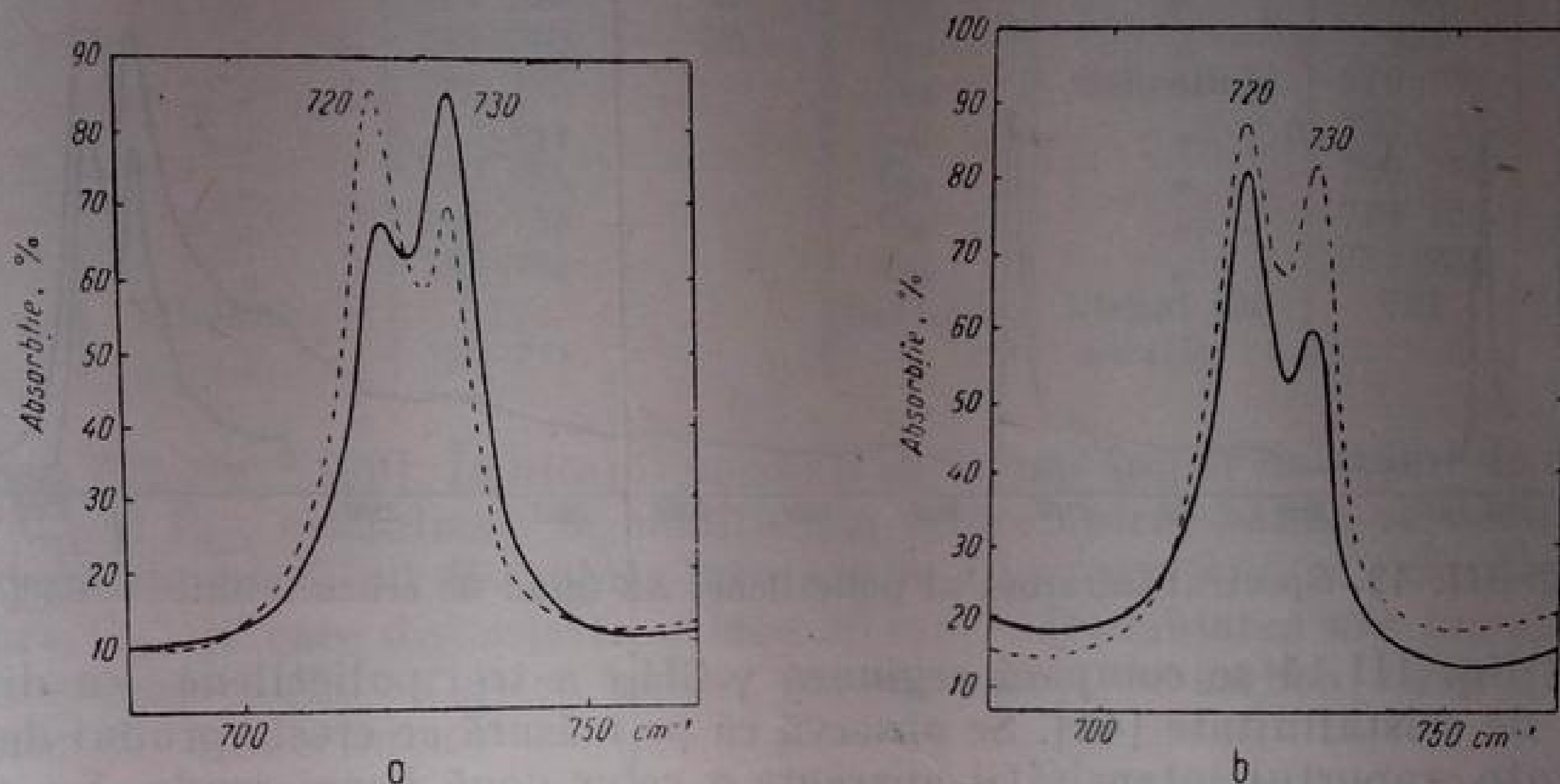


Fig. III. 15. Dicroismul benzii γCH_2 în polietilene:

a — după extrudare; *b* — după întindere 200%. Linia întreruptă reprezintă spectrul înregistrat cu radiații avînd planul de polarizare orientat paralel cu direcția de referință (direcția de extrudare, respectiv întindere), Linia continuă reprezintă spectrul obținut cu radiații avînd planul de polarizare perpendicular pe această direcție [30].

și după întindere 200% în direcția de curgere (fig. III.15,b) [30]. Aceleași benzi au servit și la aprecierea gradului de cristalinitate la copolimeri de etilenă-propilenă [44] și alți polimeri.

Vibrațiile de torsionare (twisting) și de legănare în afara planului (wagging) ale grupei CH_2 (fig. III.3, e, f). Frecvențele calculate ale vibrațiilor de torsionare și legănare în afara planului ale grupei metilen sînt cuprinse între 1150 și 1350 cm^{-1} [1]. Aceste moduri de vibrație sînt influențate de structura moleculară și produc, în general, benzi de intensitate slabă. Din aceste considerente, valoarea analitică a benzilor corespunzătoare este limitată.

Banda care apare aproape constant la 1303—1307 cm^{-1} în alcanii normali este atribuită vibrației de legănare în afara planului a grupei CH_2 (wagging), δCH_2w . La termenii inferiori ai seriei s-au observat benzi la frecvențe puțin mai înalte (1336 cm^{-1} , la propan și 1350 cm^{-1} la *n*-butan cristalizat). Atribuțiile sugerate rămîn însă nesigure din cauza necunoașterii suficiente a gradului de cuplare al acestor moduri de vibrație cu vibrațiile de schelet de aceeași simetrie [1]. În spectrele compușilor din seria omologă a alcanilor normali superiori, în stare solidă, apar o serie de benzi echidistante în regiunea 1150—1350 cm^{-1} ; numărul și intensitatea acestor benzi cresc proporțional cu

numărul atomilor de carbon din catenă. La *n*-octadecan, benzile apar între 1160 și 1340 cm^{-1} [45]. Cele șase benzi ale tetradecanului, cuprinse între 1187 și 1305 cm^{-1} , sînt de asemenea atribuite vibrației legăturilor C—H în afara planului, cuplate cu vibrații de schelet.

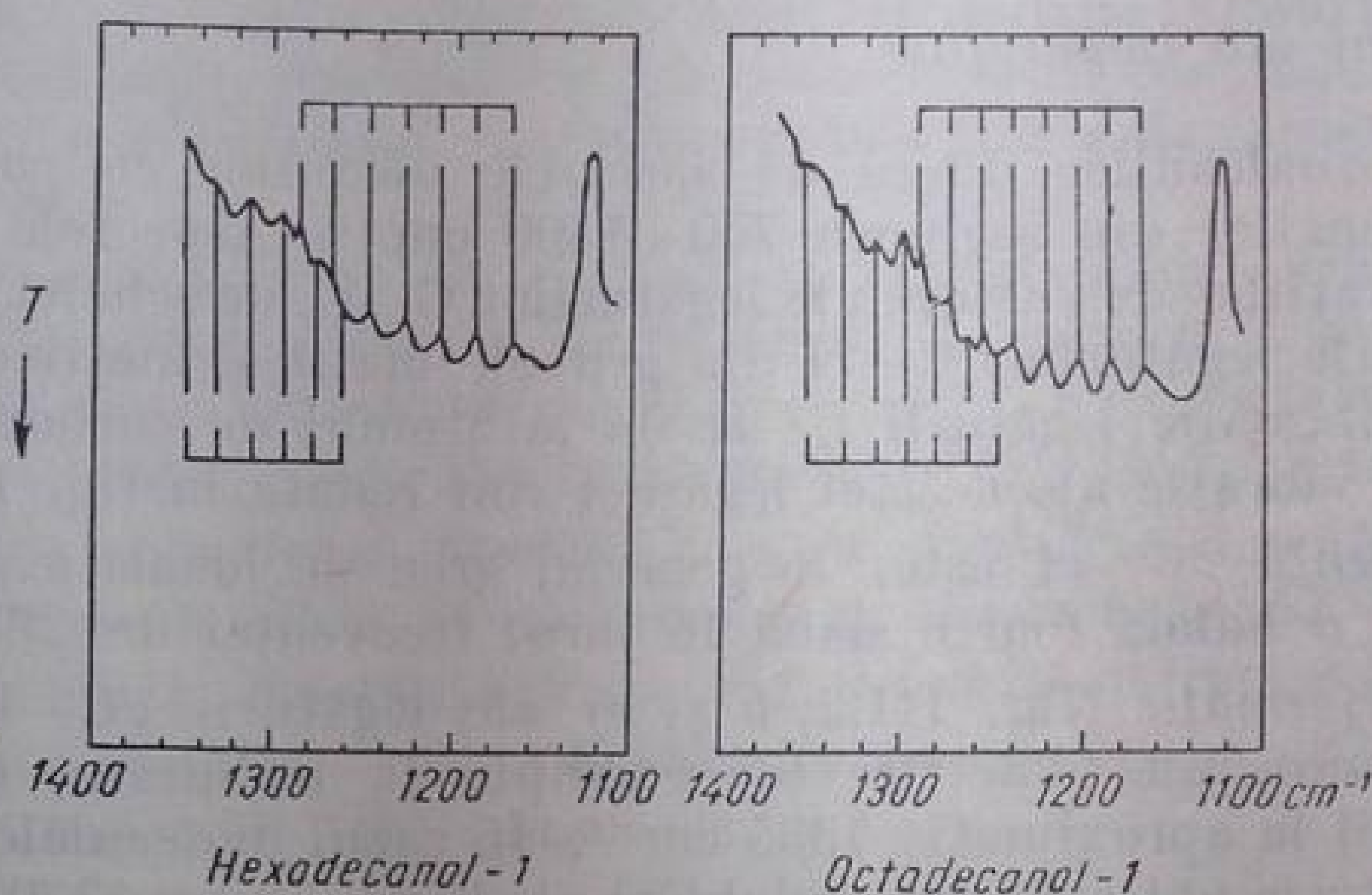


Fig. III. 16. Progresia benzilor δCH_2w și δCH_2l în spectrele unor compuși cu catene polimetilenice lungi, în stare solidă [47].

Existența unei progresii în numărul de benzi datorită interacțiunii dintre vibrațiile grupelor CH_2 vecine a fost prevăzută și teoretic [46]; ele pot fi și rezultatul unor vibrații mai complexe la care, în afara interacțiunilor mole-

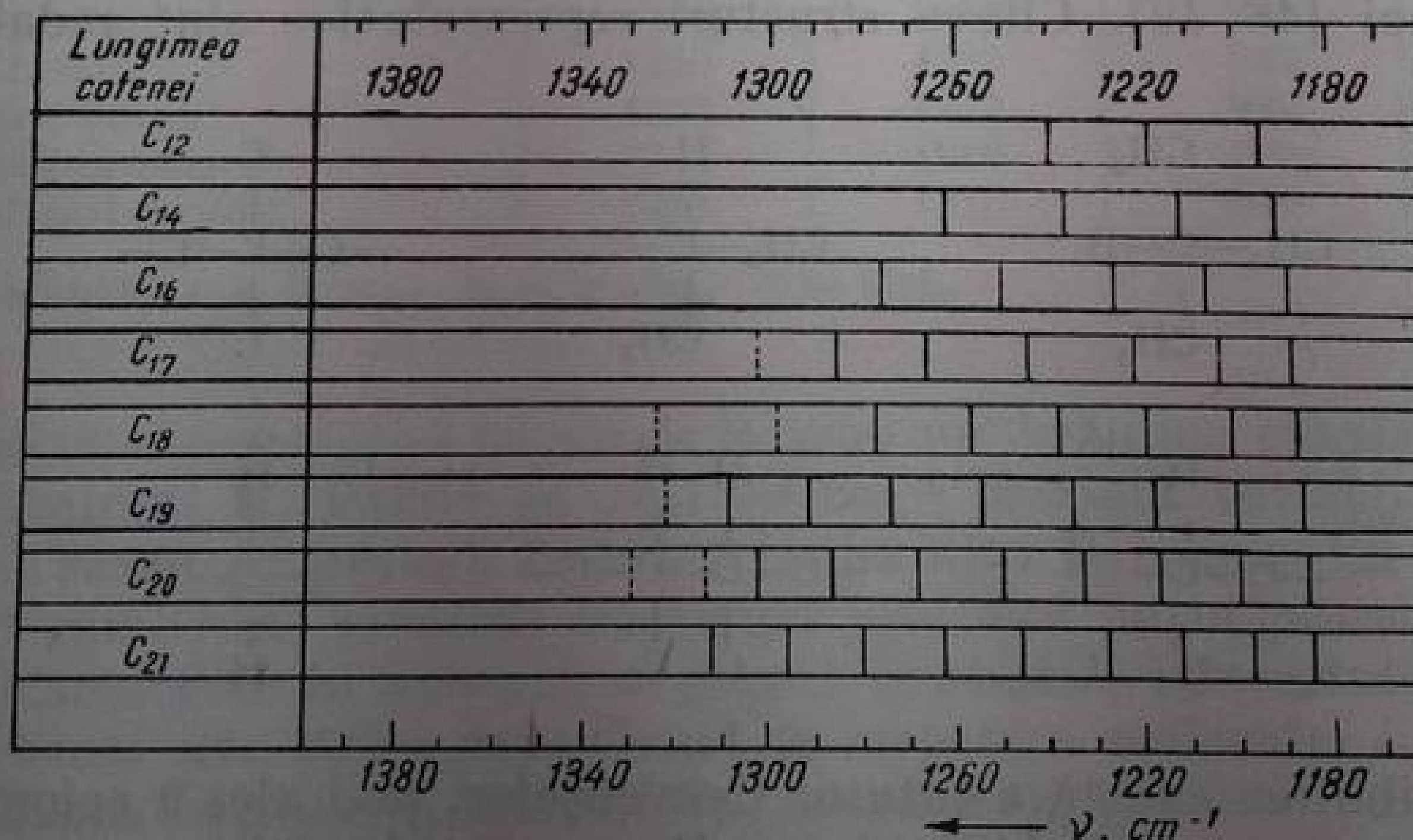


Fig. III. 17. Progresii de benzi în spectrele infraroșii ale acizilor grași cu catene lungi, în stare solidă. Numărul benzilor crește o dată cu lungimea catenei [47].

culare, participă și vibrații de rețea cristalină. Prezența unor grupe funcționale la capătul unei catene hidrocarbonate lungi nu modifică aspectul absorbțiilor restului hidrocarbonat în această regiune. În fig. III.16 și fig. III.17 sînt

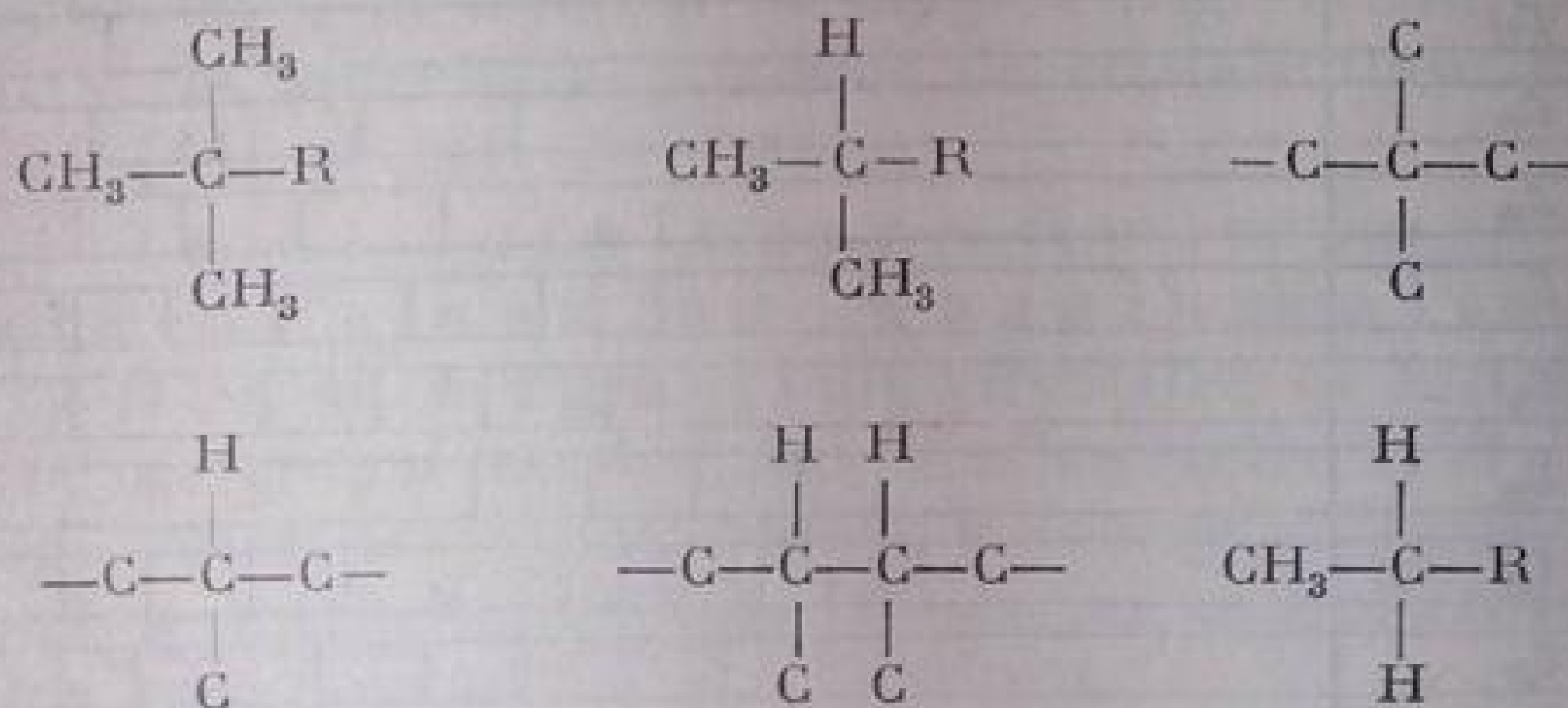
redate astfel de progresii de benzi [47] la hexadecanol și octadecanol și la o serie de acizi carboxilici superiori. Aceste benzi prezintă, ca cele atribuite vibrației γ CH_2 , un dicroism puternic.

b. Izoalcani sau izoparafine

Spectrele izoalcanilor diferă de spectrele alcanilor cu catenă normală prin poziția benzilor din regiunea $750\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Aspectele caracteristice se datoresc vibrațiilor de valență ale legăturilor C—C, de schelet, și vibrațiilor de deformare ale legăturilor C—H din grupele metil și metilen. În afară de aceasta apar vibrațiile legăturii C—H de la atomul de carbon terțiar. Cele trei moduri de vibrație ale acestei legături sînt redată în fig. III.2 (p. 189). *Vibrația de valență* >C—H este, în general, greu de identificat. Se atribuie acestei vibrații o bandă foarte slabă în jurul frecvenței de 2890 cm^{-1} [19]. *Vibrațiile de deformare* (fig. III.2, b și c) ale legăturii >C—H sînt dublu degenerate în molecule simetrice (de exemplu în izobutan), dînd loc unei singure absorbții la aproximativ 1335 cm^{-1} . În cazul moleculelor cu structuri mai puțin simetrice pot avea loc dedublări ale benzii între 1330 și 1360 cm^{-1} . Această regiune fiind în imediata vecinătate a regiunii vibrației de deformare a grupei CH_3 (v. p. 199), identificarea absorbției grupei C—H terțiar este, în general, foarte dificilă.

* * *

Au fost studiate mai sistematic hidrocarburile ramificate avînd una sau două grupe metil legate de același atom de carbon, fie marginal, fie în interiorul catenei [48, 49]. Cîteva structuri reprezentative sînt redată în continuare:



Deși atribuirea exactă a tuturor frecvențelor, mai ales a celor de schelet, nu este unanim acceptată [48], sînt indicate anumite benzi care pot servi la identificarea diferitelor tipuri de ramificații.

a. Izoalcani cu grupa *terț-butil* $\text{CH}_3\text{—C—R}$. Grupa *terț-butil* se comportă

ca o unitate rigidă. Simetria sa ternară exclude posibilitatea izomeriei de

rotație. Izomerii de conformație observați la hidrocarburile ramificate care conțin grupa *terț*-butil provin de la radicalul hidrocarbonat R legat de această grupă.

Primul termen al seriei izoalcanilor cu grupa *terț*-butil este neopentanul ($R=CH_3$) sau 2, 2-dimetil-propanul. Deși atribuțiile vibrațiilor neopentanului și neopentanului deuterat [48] nu sînt cu totul concludente, acest fapt nu a prezentat un impediment în stabilirea unor frecvențe caracteristice pentru grupa *terț*-butil.

Fixarea mai multor grupe CH_3 de același atom de carbon provoacă o scindare caracteristică a benzii vibrației de deformare simetrică a grupei metil, care în alcanii normali apare la 1380 cm^{-1} . În structura cu grupe *terț*-butil apar două benzi, a căror frecvență medie este de 1397 ± 5 și $1370 \pm 3\text{ cm}^{-1}$.

O deosebită importanță practică pentru identificarea acestei grupe o au două benzi intense în infraroșu (și Raman) la aproximativ 1250 și 1210 cm^{-1} . Aceste benzi provin cu siguranță din scindarea benzii cu frecvența de 1249 cm^{-1} din neopentan, interpretată fie ca vibrație de schelet, fie ca o legănare în plan a grupei *terț*-butil [48] (tabela III.5).

Tabela III.5

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în izoalcani¹ cu grupa *terț*-butil $(CH_3)_3C-R$ [48]

Hidrocarbura	$\nu C-C$ sau CH_3r			$\nu C-C$
2, 2-Dimetil-butan	1252 <i>i</i>	1217 <i>i</i>	929 <i>m</i>	711 <i>s</i>
2, 2-Dimetil-pentan	1250	1209	926	741
2, 2-Dimetil-hexan	1250	1202	932	—
2, 2, 3-Trimetil-butan	1252	1212	927	686
2, 2, 3-Trimetil-pentan	1244	1218	928	716
2, 2-Dimetil-3-etil-pentan	1218	1218	919	729

¹ În stare lichidă; *i* = intens, *m* = mediu, *s* = slab.

Trebuie să se remarce că banda de la 1250 cm^{-1} rămîne constantă la modificarea radicalului R. Banda de la 1210 cm^{-1} prezintă variații; în general, frecvența ei scade pe măsură ce masa radicalului R crește. La compușii cu radicalul R ramificat, scăderea frecvenței este mai puțin pronunțată atunci cînd ramificarea este în apropierea grupei *terț*-butil. Intensitatea relativă a celor două benzi este strîns dependentă de structura moleculei în vecinătatea grupei *terț*-butil. În general, intensitatea benzii de la 1250 cm^{-1} este mai mare; dacă radicalul R este însă ramificat în apropierea grupei *terț*-butil, banda de la 1250 cm^{-1} este mai puțin intensă decît cea de la 1210 cm^{-1} . O bandă de intensitate slabă care apare la circa 930 cm^{-1} nu poate folosi pentru identificare deoarece în această regiune absorb cu intensități comparabile și alți alcani.

b. Izoalcani cu grupa izopropil $(CH_3)_2CH-R$. Izobutanul este primul termen al seriei ($R = CH_3$). Molecula de izobutan a făcut obiectul multor

studii [48]. Spre deosebire de grupa *terț*-butil, grupa izopropil nu este simetrică și, de aceea, chiar în cazul cel mai simplu al 2-metil-butanului, în soluții apar izomeri de conformație. În acești izomeri, însăși grupa izopropil contribuie la complicarea spectrului.

Ca și grupa *terț*-butil, prezența grupei izopropil determină o scindare a benzii vibrației de deformare simetrică a grupei metil. Componenta de frecvență înaltă a dubletului apare la $1380\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$, iar cea de frecvență joasă, la $1366\text{--}1372\text{ cm}^{-1}$. Banda de la aproximativ 1370 cm^{-1} este utilă pentru identificarea grupei, chiar dacă cealaltă componentă a dubletului de la aproximativ 1380 cm^{-1} este acoperită de absorbția altor grupe metil din moleculă.

De mare importanță pentru identificarea grupei este și banda cu frecvență mai joasă de la aproximativ 1170 cm^{-1} (tabela III.6). Această bandă medie sau intensă în infraroșu este sensibilă la modificarea structurii restului hidrocarbonat R; ea corespunde desigur absorbției de la 1170 cm^{-1} din spectrul izobutanului. Banda cu intensitate variabilă de la aproximativ 955 cm^{-1} și banda intensă de la 920 cm^{-1} , care apar în compușii cu grupe izopropil, au valoarea limitată pentru caracterizarea acestei grupe, deoarece la aceleași frecvențe absorb și compușii cu grupe *terț*-butil, cum și numeroși alți alcani.

Tabela III.6

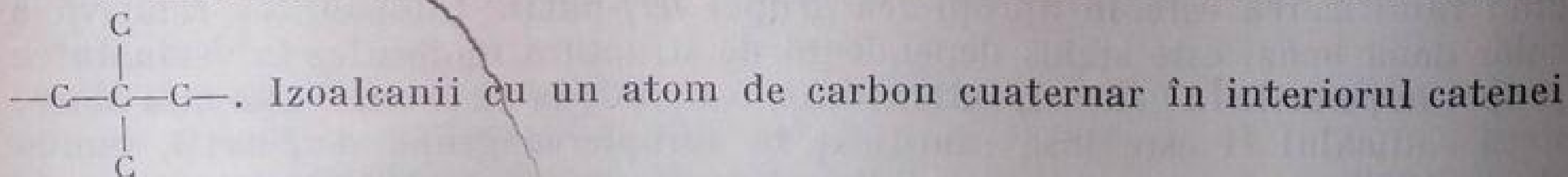
Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în izoalcani¹ cu grupa izopropil $(\text{CH}_3)_2\text{CH—R}$ [48]

Hidrocarbura	$\nu\text{C—C}$ sau CH_3r			$\nu\text{C—C}$
2-Metil-butan	1176	1149	920	974
2-Metil-pentan	1172	1147	920	816
2-Metil-hexan	1171	1145	918	822
2-Metil-octan	1171	1144	919	824
2, 3-Dimetil-butan		1153	921	

¹ În stare lichidă.

Izoalcanii cu două grupe izopropil prezintă benzile descrise la grupa izopropil. La acești compuși, de exemplu la 2,3-dimetil-butan, se remarcă prezența izomerilor de conformație [48].

c. Izoalcani cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei



Izoalcanii cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei conțin unitatea structurală C_5 , analogă grupei *terț*-butil.

Banda vibrației de deformare simetrică a grupei CH_3 prezintă o scindare caracteristică într-un dublet la 1384 și 1367 cm^{-1} .

Compușii cu astfel de structuri mai au două benzi intense la circa 1210 cm^{-1} și 1190 cm^{-1} ; ultima are frecvența constantă și fiind cea mai intensă în această

regiune poate servi pentru recunoașterea structurilor cu atom de carbon cuaternar (tabela III.7).

O bandă care apare în regiunea $1000\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ este deosebit de intensă în structuri cu atom de carbon cuaternar care conțin și un rest etil. Spectrul

Tabela III.7

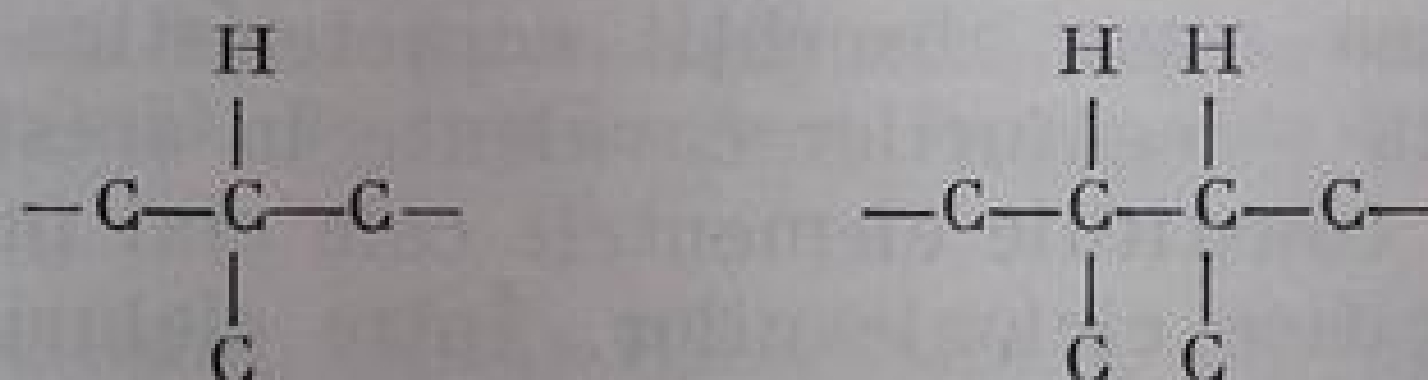
Freevențe caracteristice (cm^{-1}) în izoaleani cu atom de carbon cuaternar în interiorul catenei¹ [48]

Hidrocarbura	$\nu\text{C—C}$ sau CH_2			$\nu\text{C—C}$
3,3-Dimetil-pentan	1217	1192	1000	695
3,3-Dimetil-hexan	1212	1189	1006	725
2,3,3-Trimetil-pentan	1211	1188	1005	672
3-Etil-3-metil-pentan	1232	1179	1016	686

¹ În stare lichidă.

din regiunea de frecvență joasă (sub 900 cm^{-1}) este mult prea complicat pentru a folosi direct la identificări [48].

d. **Izoaleani cu atomi de carbon terțiar în interiorul catenei.** Acești compuși conțin în molecula lor unitatea C_4 comună grupei izopropil:



Interpretarea spectrelor prin compararea acestor două tipuri de compuși este dificilă din cauza interacțiunilor care au loc prin cuplarea vibrației acestei grupe cu vibrațiile restului moleculei și din cauza izomeriei de conformație

Tabela III.8

Freevențe caracteristice (cm^{-1}) în izoaleani cu atomi de carbon terțiar în interiorul catenei¹ [48]

Hidrocarbura	$\nu\text{C—C}$ sau CH_2			$\nu\text{C—C}$
3-Metil-pentan	1155	1043	1015	—
3-Metil-hexan	1155	1032	1002	817
3-Metil-heptan	1155	—	1011	819
3-Metil-octan	1155	1049	1012	—
3-Etil-pentan	1155	1050	1005	835
3-Etil-hexan	1155	1043	1011	821
2,3-Dimetil-butan	1129	1066	921	—
2,3-Dimetil-hexan	1127	1075	919	756
3,4-Dimetil-hexan ²	1122	1071	—	736
4,5-Dimetil-octan	1124	1077	910	—

¹ În stare lichidă.

² Absoarbe și la 1160 cm^{-1} .

care complică spectrele determinate în soluție sau în stare lichidă [2]. În tabela III.8 sînt redată cîteva benzi caracteristice care apar în spectrele acestor compuși [48].

Grupa $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ în catene ramificate de 3,3-dimetil-alcani de tipul $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{R}$ prezintă dubletul vibrației de deformare al grupei metil din alcanii cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei la 1384 cm^{-1} și 1367 cm^{-1} [48].

3. Hidrocarburi saturate ciclice

Hidrocarburile saturate ciclice (cicloalcanii sau cicloparafinele monociclice) conțin inele formate din $n \geq 3$ grupe metilen. Compușii bi- și policiclici cu inele condensate pot fi considerați formal ca derivați din compușii monociclici prin unirea a doi sau mai mulți atomi de carbon din ciclu, prin punți.

La cicloalcani, în afara vibrațiilor de valență și de deformare ale legăturilor C—H, se pune problema existenței unor vibrații C—C de schelet care ar putea constitui originea unor absorbții caracteristice inelelor de diferite mărimi. Natura diferită a legăturilor covalente în aceste inele, alături de o serie de factori sterici, constituie elementele cele mai importante în determinarea frecvențelor specifice cicloalcanilor. Între ciclurile tensionate de trei și patru atomi de carbon, cu legături anormale, și ciclurile mai mari, netensionate, există diferențe de comportare esențiale. Din aceste motive, în cele ce urmează se vor trata separat cicloalcanii cu inele netensionate și cicloalcanii cu inele mici, tensionate (C_3 , C_4). Ciclurile cu inele medii C_8-C_{11} prezintă unele particularități datorite vecinătății spațiale a grupelor CH_2 impusă de geometria moleculelor. Spectrele cicloalcanilor cu inele mari, peste 12 atomi de carbon, sînt asemănătoare cu ale alcanilor normali. Compușii bi- și policiclici prezintă unele proprietăți deosebite și vor fi descriși, de asemenea, separat.

a. Cicloalcani cu inele netensionate

În ciclurile netensionate, atomii de carbon nu suferă abateri importante de la hibridizarea sp^3 specifică alcanilor normali. Factorii esențiali care determină modificări de frecvențe sînt de ordin steric.

a. **Vibrații de valență C—H.** În cicloalcanii cu inele normale de cinci și șase atomi de carbon, vibrațiile de valență ale grupelor CH_2 au practic aceleași frecvențe ca în hidrocarburile saturate aciclice.

Vibrația de valență simetrică a grupelor metilen din ciclohexan are o frecvență de 2854 cm^{-1} , iar vibrația asimetrică, 2927 cm^{-1} [50]. În ciclo-pentan, banda νCH_2 asim are o frecvență mai înaltă (2967 cm^{-1}), în timp ce banda vibrației simetrice apare mai aproape de poziția normală (2878 cm^{-1}). În aceeași regiune, o serie de benzi secundare completează tabloul caracteristic al fiecărei hidrocarburi. Astfel, spectrul ciclopentanului conține o

bandă slabă la 2933 cm^{-1} , atribuită unei rezonanțe cu armonica vibrației de forfecare a grupei metilen [51]. În film lichid, ciclohexanul și ciclooctanul au o serie de absorbții de intensitate submedie între 2600 și 2800 cm^{-1} [50—52]. În fig. III.18 este redată regiunea 2500 — 3000 cm^{-1} din spectrele infraroșii ale cicloalcanilor cu 5, 6 și 8 atomi de carbon.

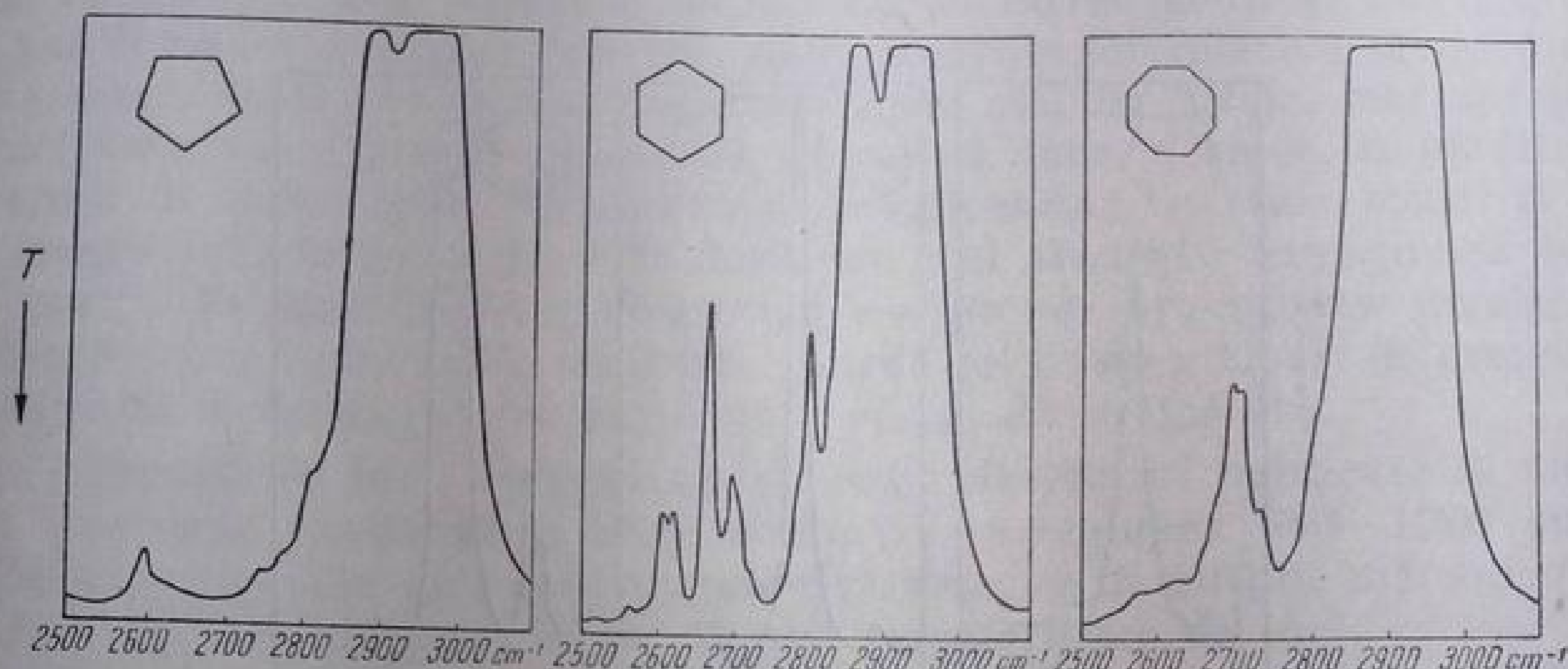


Fig. III. 18. Spectrele infraroșii ale unor cicloalcani în regiunea 2500 — 3000 cm^{-1} (benzi de combinație și fundamentale CH).

În alchil-ciclopentani, banda νCH_2 asim se suprapune cu banda νCH_3 asim din catenele substituente. Benzile de la 2800 — 3000 cm^{-1} au servit la determinări cantitative de cicloalcani în amestec cu alcani normali [53, 54].

În ciclurile medii se manifestă interacțiuni transanulare [55—57]. De exemplu, în ciclodecanol, atomii de hidrogen orientați înspre interiorul inelului se apropie unii de alții la o distanță de aproximativ $1,8\text{ Å}$ [55, 57]; frecvența de vibrație a legăturilor C—H respective se ridică la 2991 cm^{-1} . În ciclurile cu 12 atomi de carbon, în care distanța transanulară H—H este de 2 Å , nu se mai observă modificarea frecvenței legăturilor C—H.

Ciclurile mari pot fi considerate ca două catene de alcani normali cu configurație *trans-zig-zag*, unite la cele două capete. Ca și alte proprietăți fizice și chimice, spectrele acestor cicloalcani sînt asemănătoare cu ale alcanilor normali.

b. Vibrații de deformare C—H. Dintre modurile de vibrație ale grupei CH_2 , cea mai caracteristică este vibrația de forfecare; absorbția are loc în aceeași regiune, nu prea aglomerată, în care absorb și alcanii normali (fig. III.19).

În ciclohexan și ciclopentan, frecvența acestei vibrații este puțin mai joasă față de alcanii luați ca etalon (1468 cm^{-1}). Astfel, ciclohexanul are o singură bandă la 1450 cm^{-1} , iar ciclopentanul, la 1455 cm^{-1} . Această scădere a frecvenței face ca în alchil-cicloalcanii respectivi, banda vibrației de forfecare a grupei CH_2 din ciclu să apară distinct față de banda de la 1460 cm^{-1} a vibrației de deformare asimetrică a grupei CH_3 din catene. În metil-ciclohexan, banda δCH_2 are frecvența de 1452 cm^{-1} , iar banda δCH_3 asim are frecvența de 1466 cm^{-1} .

În etil-ciclohexan, vibrația grupei CH_2 din catenă nu poate fi identificată; în timp ce banda δCH_2 din ciclu rămâne la 1452 cm^{-1} , banda de la 1464 cm^{-1} cuprinde atât absorbțiile δCH_2 cât și δCH_3 suprapuse.

În compuși cu structuri mai complicate, de tipul hidrocarburilor sterioide, aspectul spectrului din regiunea $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ este mai complex. Se pot

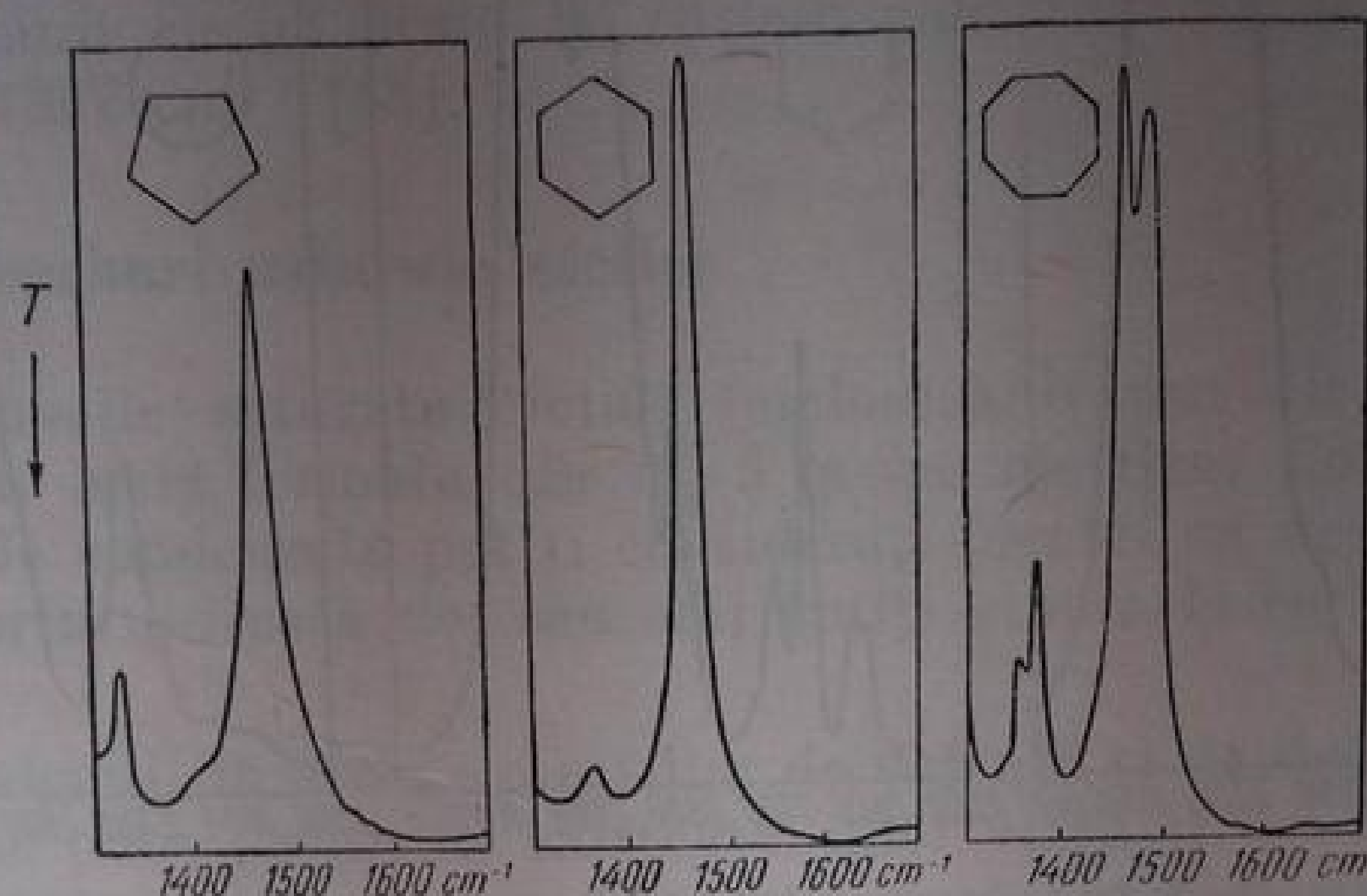


Fig. III. 19. Spectrele infraroșii ale unor cicloalcani în regiunea vibrațiilor de deformare C—H.

distinge însă, în multe cazuri, benzile caracteristice ale diferitelor tipuri de deformare ale grupelor CH_2 și CH_3 existente în cicluri sau în catene laterale [51].

Tabela III.9

Freevența vibrațiilor de deformare δCH_2 în cicloalcani [58]

Hidrocarbura	Numărul atomilor din ciclu	δCH_2 , cm^{-1}			Δ_{max} , cm^{-1}
Ciclopentan	5	1455	—	—	—
Ciclohexan	6	1450	—	—	—
Cicloheptan	7	1464	1453	—	11
Ciclooctan	8	1477	1470	1450	27
Ciclononan	9	1487	1469	1444	43
Ciclododecan	10	1483	1454	1445	33
Ciclododecan	12	1470	1447	—	23
Ciclotridecan	13	1461	1447	—	14
Ciclotetradecan	14	1463	1446	—	17
Ciclopentadecan	15	1460	1449	—	11
Ciclohexadecan	16	1461	1448	—	13
Cicloheptadecan	17	1460	1450	—	10

La cicloalcanii cu inele medii și mari apar, în această regiune, două sau trei benzi, în funcție de mărimea inelului cicloalcanic (v. tabela III.9). Diferența dintre maxime (Δ_{max}) este de $10\text{--}43\text{ cm}^{-1}$.

În Multiplicarea benzilor δCH_2 la unii cicloalcani a fost atribuită unor efecte conformaționale. Prin dispoziția lor spațială pot exista, într-adevăr, mai multe tipuri vibraționale de grupe metilen. În ciclopentan și ciclohexan, toate grupele CH_2 sînt echivalente, deoarece toate au o orientare relativă echivalentă. În spectrele infraroșii ale acestor molecule apare cîte o singură bandă corespunzătoare vibrației δCH_2 . La ciclurile medii și mari, grupele CH_2 pot fi astfel dispuse în spațiu, încît pozițiile lor relative să nu mai fie echivalente. Unele pot fi mai depărtate între ele, iar altele, mai apropiate; interacțiunea vibrațională a acestora din urmă duce, desigur, la modificarea frecvenței de deformație. În spectrele cicloalcanilor cu inele medii și mari s-au înregistrat, într-adevăr, cîte două sau trei absorbții în regiunea $1443\text{--}1487\text{ cm}^{-1}$. Pe baza acestor observații s-a propus următoarea regulă [58]: o moleculă cu x benzi δCH_2 distincte posedă cel puțin x tipuri de grupe CH_2 ; diferențierea acestora se datorește unor efecte de vecinătate.

c. Vibrații de inel. Într-un număr mare de lucrări publicate se menționează prezența constantă a unor absorbții în regiunea $680\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ a spectrelor compușilor care conțin inele cicloalcanice de diferite mărimi. Aceste absorbții au fost atribuite unor vibrații caracteristice de inel.

Astfel, la ciclopentan și la compuși cu inel ciclopentanic s-au atribuit acestor vibrații benzile de la 900 cm^{-1} [59] sau 930 și 977 cm^{-1} [60, 61]. Banda de la 950 cm^{-1} din spectrul ciclopentanului a fost atribuită vibrației de valență C—C [62].

Pentru ciclohexanii substituiți sînt indicate benzile de la $860\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ [51, 59, 61, 63] sau $952\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ și $1000\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ [60].

În cicloheptan se atribuie vibrației de inel absorbția de la 960 cm^{-1} [64], iar în ciclooctan, cea de la 703 cm^{-1} [61].

O examinare critică a absorbției cicloalcanilor în această regiune indică, însă, că nu există corelații precise între benzile menționate și mărimea ciclurilor [65] (v. și „Cicloalcani tensionați”).

d. Conformația cicloalcanilor. În configurația clasică a unui cicloalcan pot exista mai multe așezări spațiale a atomilor datorită rotației restrînse care poate avea loc în jurul legăturilor simple C—C din ciclu. Izomerii rezultați (*izomeri conformaționali* sau de *conformație*) constituie fiecare o specie moleculară în sine [66]. Fiind sisteme dinamice cu posibilități conformaționale finite, cicloalcanii adoptă, în condiții normale, formele care corespund valorilor minime ale curbelor de potențial. Deoarece bariera de potențial dintre diferiții izomeri conformaționali este mică, la temperatura normală are loc, cu multă ușurință, interconversiunea conformațiilor posibile pînă la stabilirea unui echilibru. Proporția de izomeri la echilibru depinde de temperatură. În multe cazuri există numai un singur conformer deoarece ceilalți sînt relativ nestabili din punct de vedere energetic. O metodă adecvată pentru a determina omogenitatea sau eterogenitatea conformațională constă în studiul spectrelor la diferite temperaturi.

În cazul în care sistemul conține, în concentrații apreciabile, două sau mai multe conformații în echilibru dinamic, ele pot fi identificate cu ajutorul spectrelor infraroșii (v. mai departe „Ciclopentanul”). Majoritatea cicloalcanilor fundamentali au fost studiați din acest punct de vedere. Rezultatele

obținute pe această cale au o precizie comparabilă cu datele obținute prin celelalte metode fizice (difracție electronică, raze X, rezonanță magnetică nucleară).

1. *Ciclopentanul*. Conformația ciclopentanului a fost cercetată printr-un număr mare de metode fizice. Configurația clasică de pentagon planar se încadrează în clasa de simetrie D_{5h} . În acest model, cele cinci grupe CH_2 ar trebui să se afle în poziții eclipsate. Spectrele vibraționale (infraroșu și Raman) ale ciclopentanului nu corespund întocmai acestui model (fig. III.20).

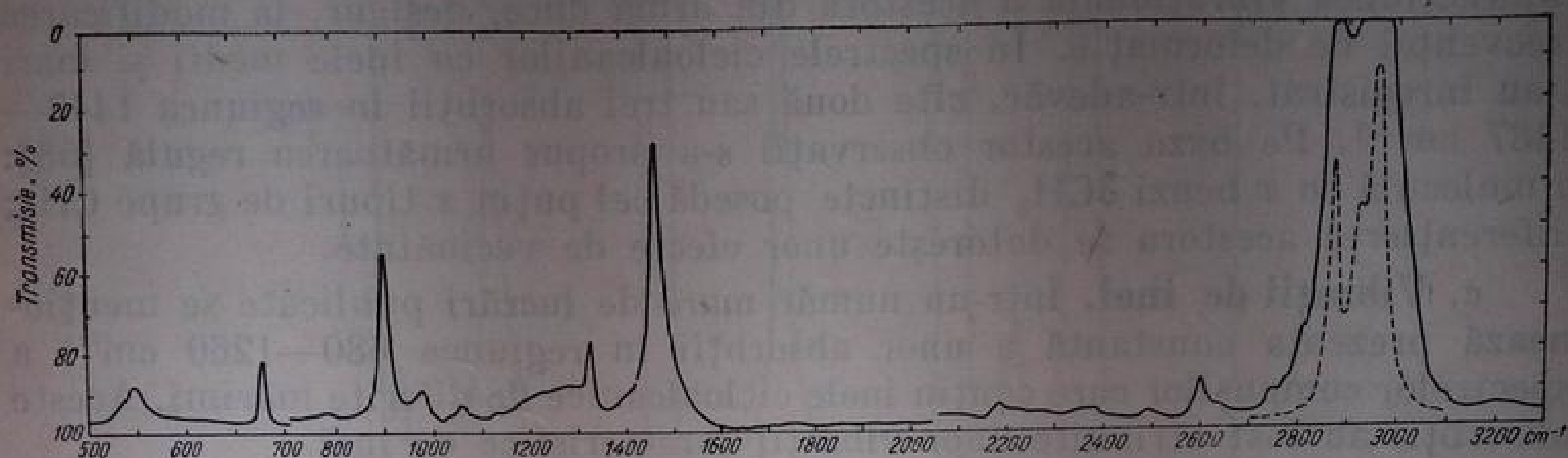


Fig. III. 20. Spectrul infraroșu al ciclopentanului:
linia continuă — film lichid; linia întreruptă — soluție diluată în CCl_4 .

Între frecvențele calculate pe baza modelului planar D_{5h} (tabela III.10) și cele obținute experimental (tabela III.11) există diferențe mai ales în regiunea vibrațiilor C—C de schelet [62].

Tabela III.10

Frecvențe de vibrație calculate pentru ciclopentan în simetria D_{5h} [62]

Activitatea diferitelor specii	Activ în R			Activ în IR		Inactiv		
	A'_1	E'_2	E''_2	A''_2	E'_1	A'_2	A''_1	E''_2
Tipul vibrațiilor								
δCH_2	1450	1452	—	—	1449	—	—	—
$\delta CH_2 t$	—	—	1348	—	—	—	1295	1327
$\delta CH_2 w$	—	1207	—	—	1298	1231	—	—
$\gamma CH_2 r$	—	—	905	896	—	—	—	1020
$\nu C-C$	831	1049	—	—	951	—	—	—
Deform. $C-\hat{C}-C$	—	549	—	—	—	—	—	—

Neconcordanța între valorile experimentale și cele calculate pentru simetria D_{5h} nu a putut fi explicată printr-un model de pentagon regulat, neplanar, cu un singur atom de carbon deviat din planul celorlalți patru atomi [67]. Spectrul infraroșu corespunde mai curînd unui amestec de mai mulți izomeri de conformație cu stabilitate relativ egală, rezultați din torsionarea grupelor CH_2 în jurul legăturii C—C. În ansamblu rezultă modelul de pentagon neplanar cu un atom de carbon deviat alternativ cu 0,2 Å din planul celorlalți patru atomi.

2. *Ciclohexanul*. Prin metoda difracției electronice [68] s-a stabilit că, în condiții normale, ciclohexanul există în conformația scaun (1) (fig.

Tabela III.11

Freevențe observate și calculate în ciclopentan [62]

Tipul vibrațiilor	ν observ. cm^{-1}	ν calc (D_{5h}) cm^{-1}
δCH_2	1462	1449
$\delta\text{CH}_2 t$	1376	1298
	1317	
$\delta\text{CH}_2 w$	1250	
$\gamma\text{CH}_2 r$	950	896
	895	
$\nu\text{C}-\text{C}$	950	951
	827	
	769	
Deform. $\text{C}-\hat{\text{C}}-\text{C}$	616	
	547	

III. 21) cu simetrie D_{3d} . Datele difracției electronice nu exclud însă o contribuție minoră a formei baie, mai puțin simetrică (2) (fig. III.21).

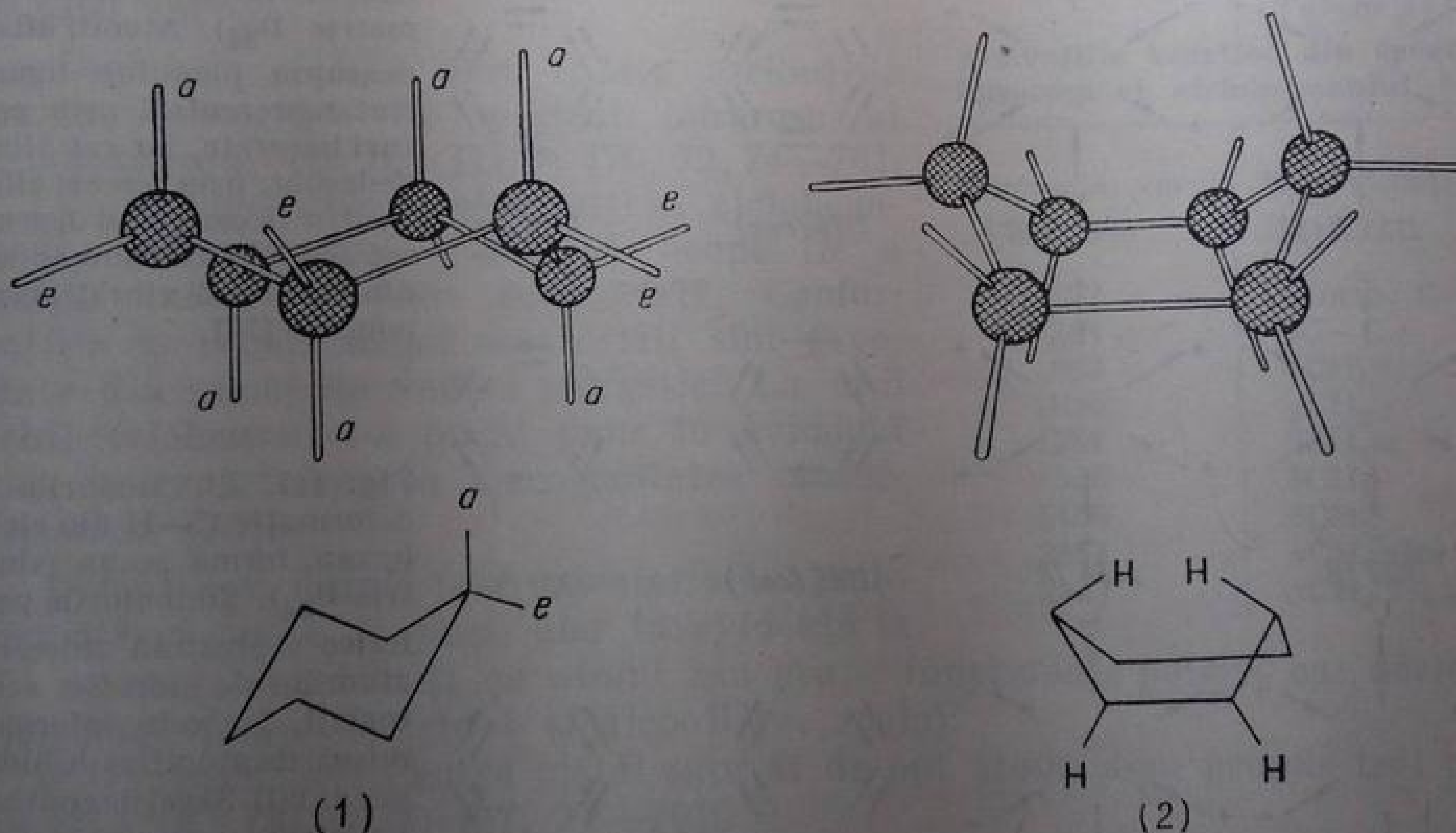


Fig. III. 21. Conformațiile ciclohexanului:
a — legături axiale; e — legături ecuatoriale.

În conformația scaun, mai săracă în energie, deci mai stabilă, toate grupele CH_2 au conformații intercalate. Spectrul Raman [69] corespunde modelului D_{3d} , dar la creșterea temperaturii nu se exclude un echilibru dinamic între cele două forme (1) și (2) [70]. Modurile de vibrație ale inelului ciclohexanic în forma scaun (simetrie D_{3d}) sînt redată în fig. III.22 [71, 72];

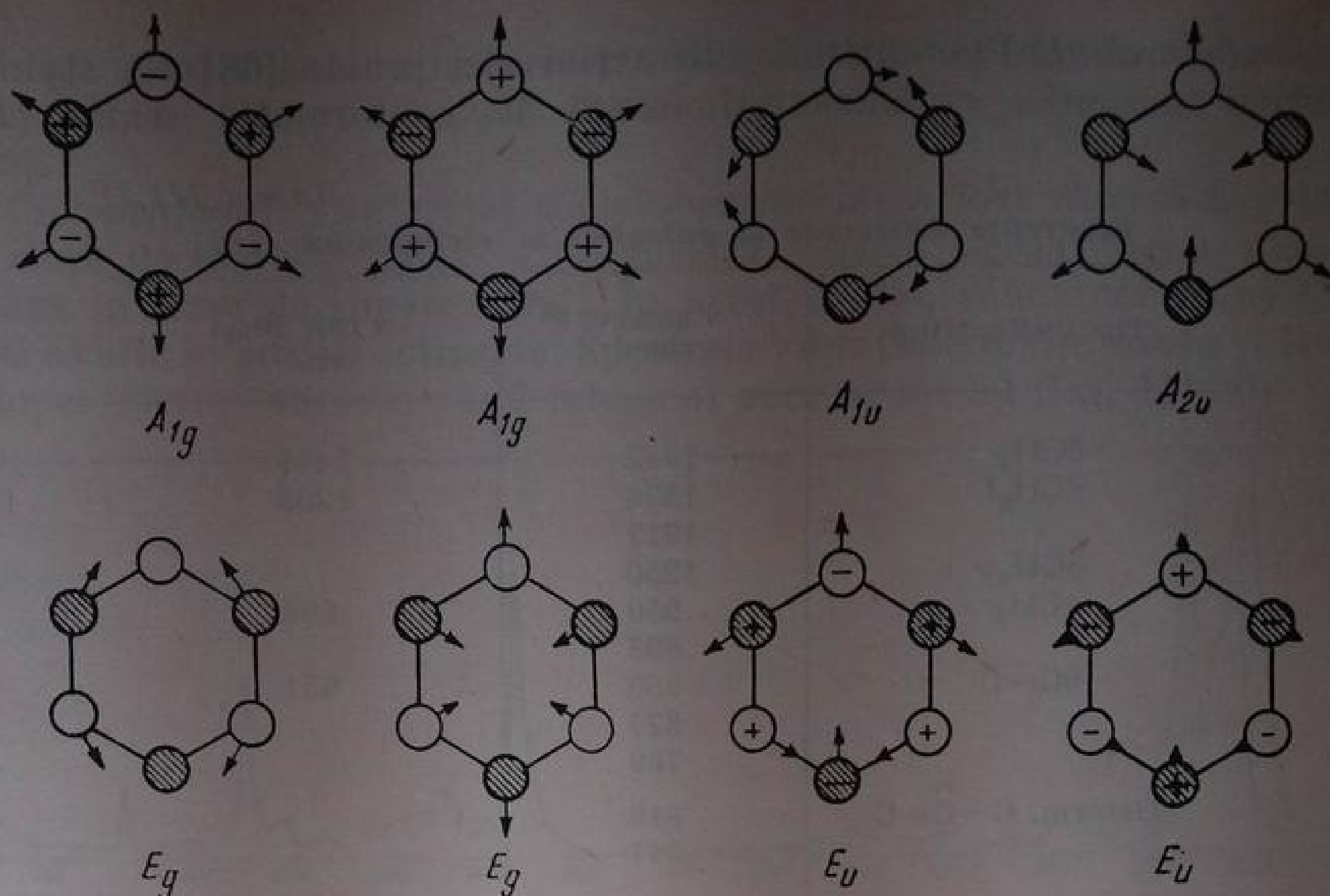


Fig. III. 22. Modurile de vibrație ale inelului ciclohexanic în forma scaun (simetrie D_{3d}). Atomii aflați deasupra planului figurii sînt reprezentați prin cercuri hașurate, iar cei aflați dedesubt, prin cercuri albe. Pentru fiecare mod degenerat este redată numai una din cele două vibrații componente [72].

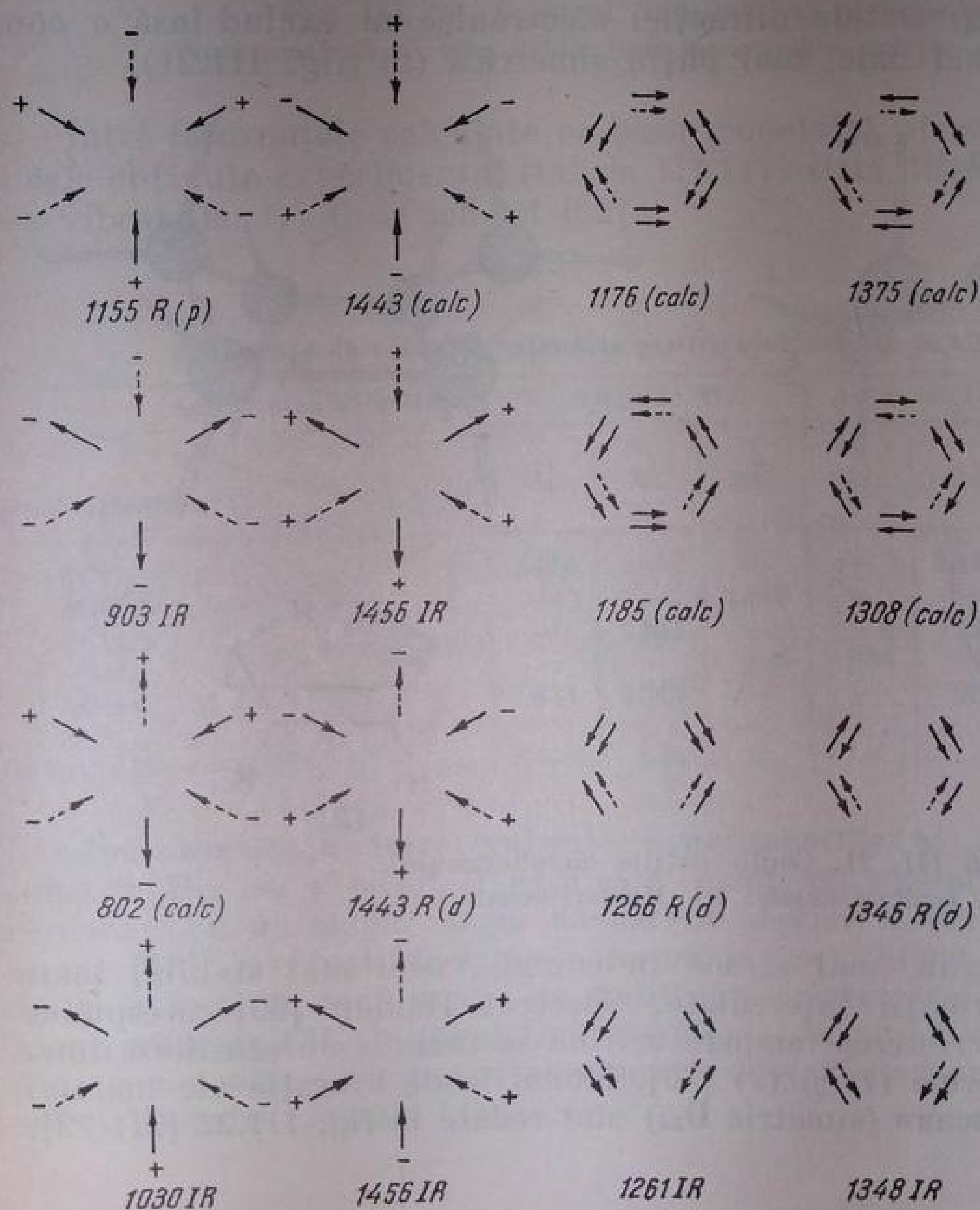


Fig. III. 23. Modurile de deformare C—H din ciclohexan, forma scaun (simetrie D_{3d}). Simbolurile periferice reprezintă mișcările atomilor de hidrogen ecuatoriali, iar cele interioare mișcările atomilor de hidrogen axiali. Săgețile continue interioare reprezintă mișcările atomilor de hidrogen deasupra planului figurii, iar săgețile punctate, cele ale atomilor de hidrogen aflați dedesubtul acestui plan. Numerele arată frecvențe în cm^{-1} . R = activ în Raman; p = polarizat; d = depolarizat; IR = activ în infraroșu.

coordonatele și numerotarea au fost adaptate după datele stabilite pentru ciclul de șase atomi [73]. Vibrațiile de deformare ale ciclohexanului sînt rediate în fig. III.23. În conformația scaun, șase din cele 12 legături C—H sînt aproximativ paralele cu axa de simetrie trigonală a moleculei (legături

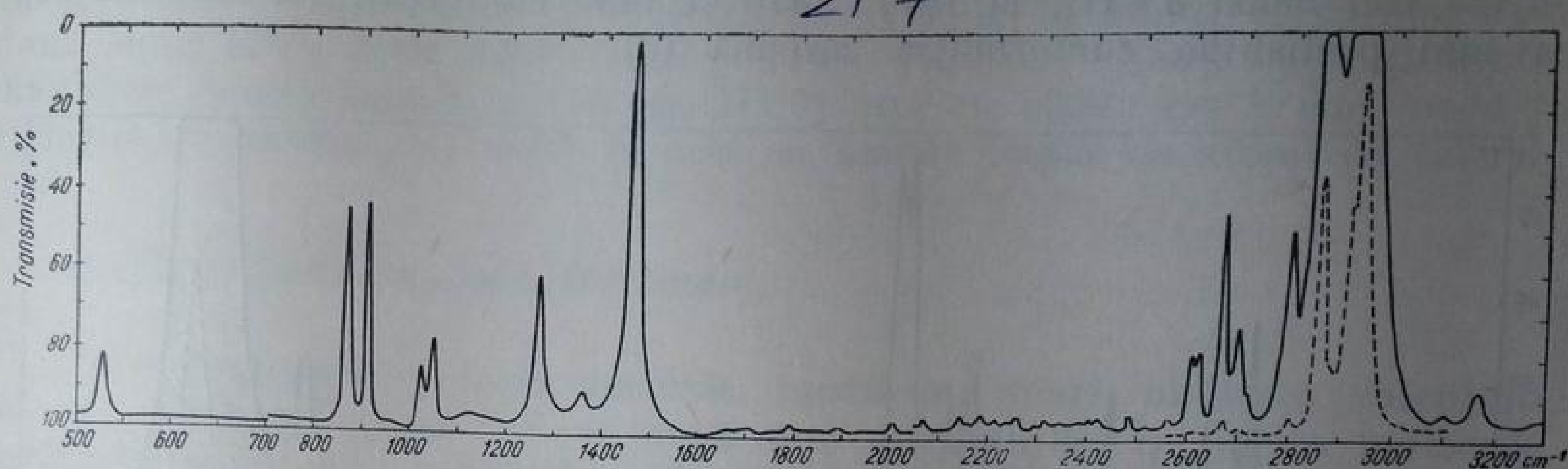


Fig. III. 24. Spectrul infraroșu al ciclohexanului.

axiale sau polare). Celelalte șase legături au o orientare aproximativ paralelă cu planul orizontal al inelului, constituind *legăturile ecuatoriale*. În spectrele de vibrație, cele două tipuri de legături C—H din ciclohexan nu pot fi puse în evidență, dînd loc unei singure absorbției la 1450 cm^{-1} .

În tabela III.12 sînt rediate atribuțiile benzilor observate în spectrul infraroșu al ciclohexanului din fig. III.24 [70, 72, 74—76].

În compușii monosubstituiți ai ciclohexanului, substituentul poate să ocupe fie o poziție axială, fie una ecuatorială. Conformațiile cu substituenții ecuatoriali sînt favorizate din punct de vedere energetic. La unii alchil-ciclohexani s-a putut pune în evidență prin spectrul infraroșu eterogenitatea conformațională [70].

Orientarea axială sau ecuatorială a substituenților poate fi pusă clar în evidență la unii compuși substituiți cu atomi sau grupe funcționale polare, ca: derivați halogenați, halogeno-cetone și alcooli (v. acolo).

3. *Ciclooctanul*. Pentru ciclul saturat de opt atomi s-au propus trei conformații: (3,) (4) și (5) [57, 77—79]:



(3)



(4)



(5)

Dintre acestea sînt mai probabile conformațiile (3) și (5). Pe baza numărului constant de benzi observate în spectrele infraroșii ale ciclooctanului,

Tabela III.12

Atribuțiile benzilor din spectrul infraroșu al ciclohexanului [72]

Frecvența, cm^{-1}	Tipul vibrației
522	Deform. C—C
864	$\nu\text{C—C}$
903	γCH_2r
1030	γCH_2r
1261	δCH_2w
1348	δCH_2t
1456	δCH_2
2854	$\nu\text{CH}_2\text{ sim}$
2927	$\nu\text{CH}_2\text{ asim}$

la diferite temperaturi [77, 78], s-a admis existența unei singure conformații preponderente. În conformația *coroană* (3) există trei tipuri de grupe CH_2 diferențiate prin efecte de vecinătate, iar în conformațiile (4) și (5), două asemenea tipuri. Deoarece spectrul infraroșu al ciclooctanului (fig. III.25) conține trei benzi δCH_2 , la 1477, 1470 și 1450 cm^{-1} [8], s-a acceptat, ca cea mai probabilă, conformația *coroană* (3).

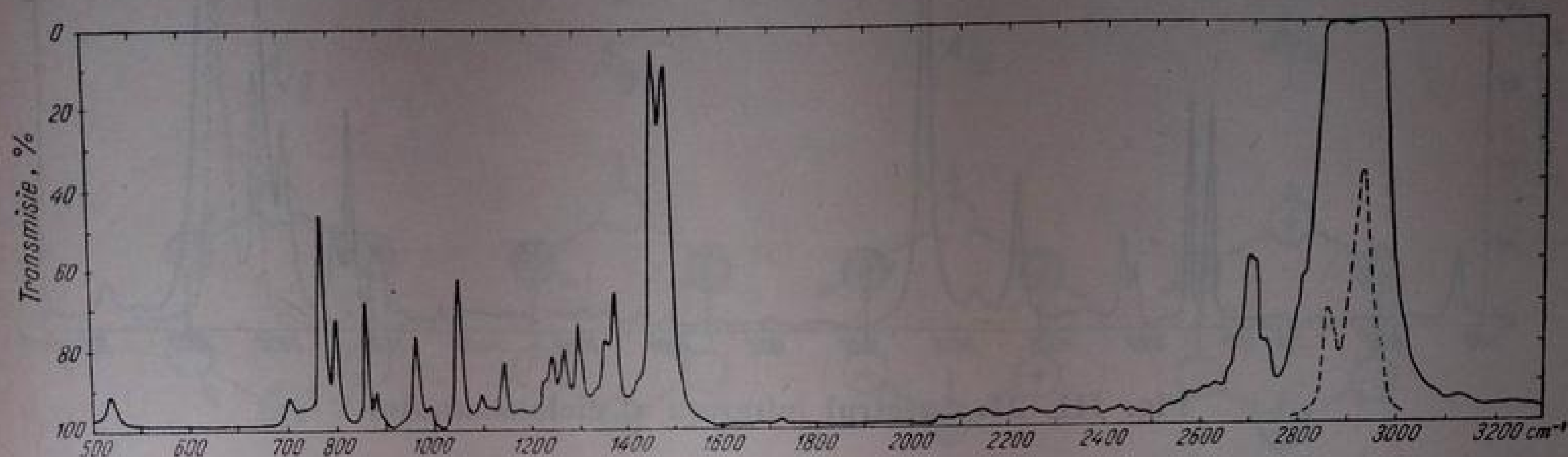


Fig. III. 25. Spectrul infraroșu al ciclooctanului.

Ușurința cu care au loc reacțiile transanulare pledează în favoarea acestei conformații.

4. *Ciclononanul*. Pentru molecula de ciclononan s-au propus mai multe modele geometrice [80, 81] dintre care cele cu simetrie C_1 sau C_2 ar trebui să aibă cinci tipuri de grupe CH_2 , iar cel cu simetrie C_s (6), trei tipuri. Spectrul infraroșu al ciclononanului, care prezintă trei benzi δCH_2 la 1487, 1469 și 1444 cm^{-1} [58], constituie un argument puternic în favoarea conformației (6) aparținând grupei punctuale C_s .



(6)

5. *Ciclododecanul*. Problema conformației ciclului de zece atomi a fost mult discutată în legătură cu reactivitatea micșorată a grupei carbonil din ciclodecanonă [57]. Fără a exclude alte conformații posibile, modelele moleculare cu simetrie C_{2h} sau C_{2v} par mai probabile, deoarece corespund proprietăților acestui sistem [80]. Formula (7), conținând trei tipuri de grupe CH_2 , este susținută de datele obținute în infraroșu (trei benzi δCH_2 la 1483, 1454 și 1445 cm^{-1}) [58] și este în concordanță cu rezultatele analizei roentgenografice [82]. În ciclodecanol, interacțiunea transanulară a grupelor metilen provoacă o creștere considerabilă a frecvenței νCH_2 , fapt care duce la apariția benzii de absorbție corespunzătoare la 2991 cm^{-1} [52].



(7)

6. *Ciclododecanul*. Primul cicloalkan căruia i s-a determinat structura cu ajutorul razelor X este ciclododecanul (83); spectrul infraroșu (două benzi δCH_2 la 1470 și 1447 cm^{-1}) confirmă existența celor două tipuri de grupe metilen posibile în formația cu simetrie D_{2d} [58]. Această conformație explică și proprietățile grupei carbonil din ciclodecanonă, care poate adopta o poziție steric degajată [57].

7. *Cicluri mari.* Ciclurile mai mari decât cele cu 12 atomi de carbon pot fi considerate ca rezultat al unirii a două catene paralele de alcani normali cu configurație *trans-zig-zag*. Distanța de 4,45 Å dintre catene (determinată prin raze X) corespunde distanței dintre catenele unui cristal de alcan normal. În spectrele cicloalcanilor cu inele de 12 pînă la 17 atomi de carbon apar două benzi δCH_2 între 1460—1463 și 1446—1450 cm^{-1} [58]. Distanța dintre maximele acestor benzi (v. tabela III.9) este cu cîtiva cm^{-1} mai mare în ciclurile cu număr par, decât în cele cu număr impar de atomi de carbon.

b. Cicloalcani cu inele tensionate

În cicloalcanii cu inele normale, medii sau mari, abaterea valențelor de la orientarea tetraedrică normală este neglijabilă. În aceste molecule, legăturile chimice se formează conform principiului întrepătrunderii maxime a orbitalilor, păstrîndu-se, ca și în alcanii normali, hibridizarea sp^3 a atomilor de carbon.

În cicloalcanii cu inele mici (C_3 , C_4), devierea celor doi orbitali ai atomilor de carbon care iau parte la formarea unei legături din ciclu (pînă la 60° — triunghi echilateral — în ciclopropan și 90° — pătrat — în ciclobutan) ar provoca tensiuni interne considerabile; deși mărit, conținutul în energie al acestor molecule nu corespunde unor astfel de modele. S-a demonstrat că o aranjare mai favorabilă din punct de vedere energetic rezultă dacă se admite că cei doi orbitali ai legăturii C—C sînt astfel dirijați încît formează un unghi θ cu dreapta care unește atomii respectivi de carbon [84]. Valoarea calculată a unghiului θ este de 22° în ciclopropan și de 9° în ciclobutan. O astfel de orientare impune o abatere de la principiul întrepătrunderii maxime a orbitalilor dar, prin micșorarea tensiunii interne, conferă o mai mare stabilitate sistemului. Legăturile astfel formate sînt de un tip special; ele pot fi considerate oarecum curbe (legături tip „banană”; fig. III.26 și fig. III.27).

În acest model [84], orbitalii nu mai păstrează hibridizarea tetraedrică în care raportul componentelor s/p este $1/3$. Legăturile C—C capătă un caracter p mai pronunțat, iar legăturile C—H, un caracter s mai pronunțat. De exemplu, caracterul s al legăturilor C—H din ciclopropan a fost evaluat la 32%; el scade în ciclobutan la 27% [85].

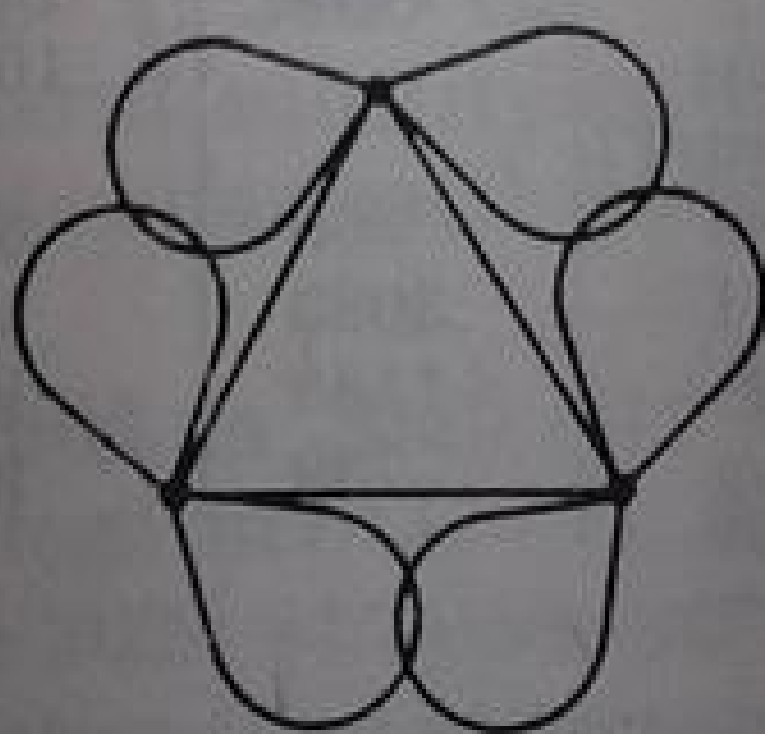


Fig. III. 26. Orbitalii legăturilor C—C din ciclopropan.

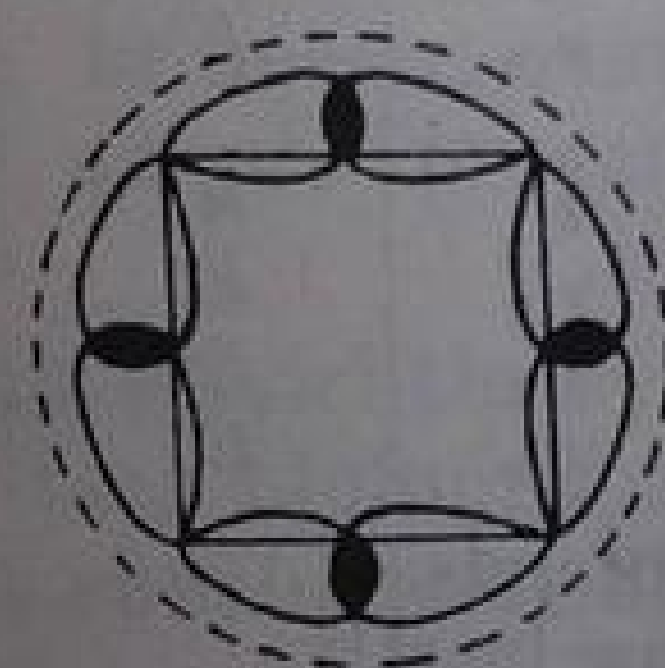


Fig. III. 27. Orbitalii legăturilor C—C din ciclobutan [105].

Mărirea proporției componente s în orbitalul hibrid al legăturii C—H provoacă implicit creșterea constantei de forță și, o dată cu aceasta, creșterea frecvenței de vibrație. Astfel, în ciclopropan, frecvența ν_{CH} depășește 3000 cm^{-1} atîngînd valorile întîlnite la vibrația legăturilor C—H în care atomul de carbon are o hibridizare sp^2 (alchene, hidrocarburi aromatice).

a. **Ciclopropanul.** Conform datelor obținute prin difracție electronică [86], în modelul corespunzător structurii ciclopropanului, cei trei atomi de carbon ocupă vîrfurile unui triunghi echilateral, iar legăturile C—H sînt cuprinse în planele mediane, perpendiculare pe planul triunghiului. Un astfel de sistem aparține grupei punctuale D_{3h} [87]. Rezultatul calculului modurilor normale de vibrație corespunzătoare ciclopropanului cu simetria D_{3h} concordă cu datele experimentale obținute în infraroșu în fază lichidă și vapori [85—88]. În stare cristalină (sistem ortorombic, simetrie C_{2v} sau D_{2h}), moleculele sînt situate într-o rețea cu simetrie C_s [89].

Din cele 21 moduri normale de vibrație ale ciclopropanului (cu simetrie D_{3h}), 14 sînt dublu degenerate; rezultă deci 14 frecvențe distincte [89]. Distribuția modurilor de vibrație în cadrul reprezentărilor ireductibile (Γ) ale simetriei D_{3h} este următoarea:

$$\Gamma = 3A'_1 + 1A''_1 + 1A'_2 + 2A''_2 + 4E' + 3E''$$

Frecvențele fundamentale corespunzătoare acestui model sînt redată în tabela III.13.

Tabela III.13

Frecvențele (cm^{-1}) modurilor fundamentale de vibrație din ciclopropan [89]

Modul de vibrație	Specia	Tipul	Vapori		Lichid		Cristal
			R	IR	R	IR	IR
ν_1	A'_1	$\nu\text{C—H}$	3038	ia	3027	—	—
ν_2	A'_1	δCH_2	1454	ia	1453	1453	1454
ν_3	A_1	inel	1188	ia	1188	1191	1194
ν_4	A_1	$\delta\text{CH}_2 t$	1133 ¹	ia	1131	1129	1133
ν_5	A_2	$\delta\text{CH}_2 w$	ia ²	ia	—	—	1078
ν_6	A_2	$\nu\text{C—H}$	ia	3101	—	3081	3073
ν_7	A_2	$\gamma\text{CH}_2 r$	ia	852	—	—	855
ν_8	E'	$\nu\text{C—H}$	3030	3025	3099	3013	3004
ν_9	E'	δCH_2	1442	1442	1434	1432	1424—1434
ν_{10}	E'	Deformație de inel		1028	1023	1026	1027
ν_{11}	E'	$\delta\text{CH}_2 w$	866	860	866	865	865
ν_{12}	E''	$\nu\text{C—H}$	3082	ia	3075	—	3073
ν_{13}	E''	$\delta\text{CH}_2 t$	1188	ia	1178	1191	1200
ν_{14}	E''	$\delta\text{CH}_2 w$	739	ia	741	741	749

¹ Interzis.² ia = inactiv.

În infraroșu sînt active numai speciile A'_2 și E' . Cele patru moduri de vibrație degenerate E' corespund vibrațiilor de valență C—H (ν_8), vibrațiilor de deformare ale grupelor CH_2 (ν_9 și ν_{11}) și vibrației de deformare a inelului (ν_{10}). În spectrul de vapori apar ramuri Q la 3025, 1442, 1028 și 860 cm^{-1} [88, 90]. În spectrul ciclopropanului lichid apar benzi mai largi și mai puțin intense la 3013, 1432, 1026 și 865 cm^{-1} . În cristal, vibrațiile ν_8 , ν_{10} , ν_{11} apar la 3004, 1027 și 865 cm^{-1} , iar ν_9 , ca dublet, la 1434 și 1424 cm^{-1} . Modurile A'_2 , corespunzătoare vibrației de valență C—H (ν_6) și de legănare în plan a

grupe CH_2 (ν_7), apar la 3101 și 852 cm^{-1} (vapori, ramură *R*). În lichid, ν_6 apare mai intens la 3081, iar ν_7 este complet acoperit de vibrația ν_{11} . În cristal, ν_6 apare la 3073, iar ν_7 la 855 cm^{-1} .

b. Compuși cu inel ciclopropanic. Pentru caracterizarea compuşilor cu inel ciclopropanic au fost intens studiate două regiuni: 2900—3100 și 800—1100 cm^{-1} .

R e g i u n e a 2900—3100 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H din ciclu. După cum s-a arătat, datorită caracterului s mai pronunțat al acestor legături, frecvența vibrației atinge valorile din legăturile =C—H ale atomilor de carbon cu hibridizare sp^2 (compuşi nesaturați). Frecvența înaltă se încadrează într-o serie de proprietăți deosebite ale ciclopropanului.

Precizarea poziției benzilor de absorbție din această regiune a fost limitată de puterea de rezoluție a aparatelor utilizate [91]. În determinări cu prisme de clorură de sodiu, banda ciclopropanilor apare ca un umăr pe banda vibrației νCH saturat; numai prin utilizarea prismelor de fluorură de litiu s-a asigurat rezolvarea completă a benzilor. În cazul amestecurilor sau al compuşilor ciclopropanici substituiți cu grupe nesaturate sau aromatice trebuie să se țină seamă de suprapunerile care pot avea loc cu vibrațiile legăturilor =C—H. Datorită frecvențelor sale înalte (νCH_2 sim = 3020 cm^{-1} , νCH_2 asim = 3085 cm^{-1}), grupa metilen din ciclopropan se distinge ușor de grupa metilen a celorlalți alcani [92].

La un număr mare de derivați monosubstituiți ai ciclopropanului [92] s-a observat o bandă între 2995 și 3030 cm^{-1} , pe lângă o altă bandă la 3072—3099 cm^{-1} [50]. Valoarea acestor absorbții pentru identificarea ciclului de trei atomi în derivații ciclopropanului conținând unitatea CHR sau CR_2 este nesigură [93]. Din cercetarea absorbțiilor din regiunea 2900—3100 cm^{-1} la un număr mare de compuşii cu inel ciclopropanic în care unul pînă la toți atomii de hidrogen au fost substituiți cu grupe funcționale diferite sau în care inelul ciclopropanic a fost inclus într-un sistem condensat, rezultă că numai 19% din compuşii absorb între 3030 și 3050 cm^{-1} [94]. Poziția benzilor este atît de mult influențată de caracterul substituenților încît, în aceste cazuri, regiunea respectivă nu poate oferi informații concludente asupra prezenței unui inel ciclopropanic.

În unii fitosteroli apare o bandă la 3030 cm^{-1} ; această absorbție a fost atribuită vibrației de valență a legăturii C—H dintr-un inel ciclopropanic condensat. Banda care apare între 3024 și 3058 cm^{-1} a fost considerată drept caracteristică pentru identificarea sterolilor și triterpenoidelor care au o grupă CH_2 la inelul de trei atomi din moleculă; în felul acesta se pot deosebi între ei compuşii substituiți la unul, doi sau la toți cei trei atomi de carbon [95].

R e g i u n e a 800—1100 cm^{-1} , pentru caracterizarea în infraroșu a inelului ciclopropanic, cuprinde două intervale din această regiune (790—860 și 1000—1020 cm^{-1}), corespunzătoare absorbțiilor ciclopropanului de la 860 cm^{-1} (vibrații de deformare C—H) și 1026 cm^{-1} (vibrație de deformare a inelului). 1,1,3-Trimetil- și 1,2-dimetil-3-etilciclopropanul absorb la 866 și 1026 cm^{-1} [96]. Într-o serie de hidrocarburi cu inel ciclopropanic [97] nu

s-a putut identifica banda de la 866 cm^{-1} ; în schimb s-au obținut benzi între 1000 și 1020 cm^{-1} . Într-un număr de 34 ciclopropani substituiți s-au găsit în mod constant benzi între 1017 și 1025 cm^{-1} care au fost corelate cu prezența ciclului de trei atomi de carbon [98, 50]. Deși prezența unei benzi la 1020 cm^{-1} este confirmată în spectrele multor derivați ciclopropanici cu grupe funcționale diferite, unii autori consideră mai potrivită, pentru identificarea ciclului de trei atomi, regiunea 3000 cm^{-1} [92]. De exemplu se arată că din 42 compuși cu inel ciclopropanic, 81 % au benzi la 1000 — 1035 cm^{-1} , și 17 %, la 850 — 870 cm^{-1} [94].

Posibilitatea utilizării benzilor din regiunea 800 — 1100 cm^{-1} pentru identificarea inelului ciclopropanic a fost discutată de mai mulți autori [93, 94]. Deși benzile menționate sînt prezente în spectrele multor compuși cu inel ciclopropanic, faptul că peste 50 % din compușii organici cu structuri foarte variate prezintă benzi în această regiune face ca valoarea diagnostică a acestor absorbții să fie nesigură.

c. **Ciclobutanul.** Considerînd ciclobutanul ca un sistem dinamic cu posibilități conformaționale finite, se pot lua în discuție trei conformații: D_{4h} , planară (fig. III.28, a), D_{2d} , neplanară (fig. III, 28, b) și D_{2d} planară (fig. III.28, c) [99, 100, 105]. Planaritatea ciclului în conformația de echilibru este sugerată de tensiunea legăturilor C—C—C; pe de altă parte, însă, forțele de torsionare în jurul legăturilor C—C și respingerea C_1 — C_3 transanulară [101] tind să stabilească o conformație neplanară (D_{2d}).

Frecvențele, simetriile și activitatea modurilor fundamentale de vibrație ale ciclobutanului în cele două grupe de simetrie probabile sînt redată în

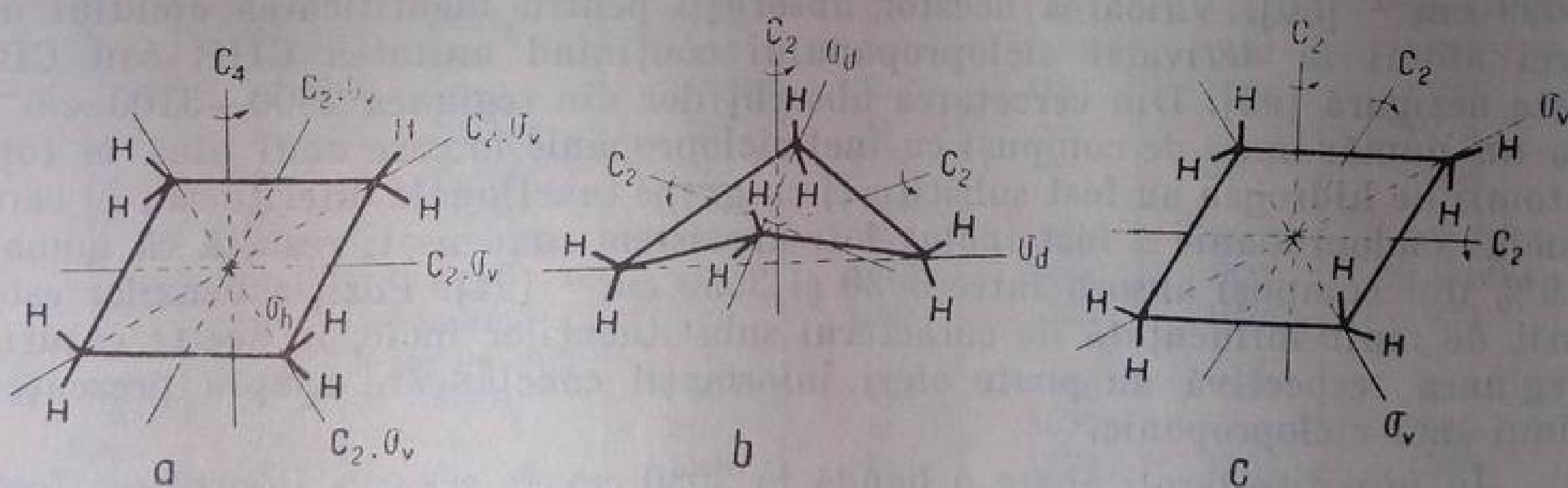


Fig. III. 28. Simetriile ipotetice ale moleculei de ciclobutan:
a — D_{4h} planar; b — D_{2d} neplanar; c — D_{2d} planar.

tabela III.14. Pentru oricare din aceste clase, spectrul de difuziune (Raman) trebuie să fie foarte diferit de spectrul infraroșu.

În specia D_{4h} există șase vibrații fundamentale active în infraroșu, 11 în Raman (se aplică regula excluziunii mutuale) și șase inactive, atât în Raman cît și în infraroșu. În specia D_{2d} sînt active în infraroșu și Raman (coincidente) 12 moduri de vibrație; nouă sînt active numai în Raman și două sînt inactive atât în Raman cît și în infraroșu.

Datorită faptului că numărul de benzi intense observate este apropiat de cel calculat pentru specia D_{4h} , prima ipoteză spectroscopică referitoare la structura ciclobutanului prevedea configurația planară a scheletului format de cei patru atomi de carbon [99].

Ulterior, prin difracție electronică s-a arătat că inelul ciclobutanic formează un unghi diedru de 20° , fără a se putea stabili dacă este vorba de un

Tabela III.14

Speciile și activitatea vibrațiilor fundamentale în ciclobutan [100]

Tipul vibrației	Frecvența cm^{-1}	Specia		Activitatea		Tipul vibrației	Frecvența cm^{-1}	Specia		Activitatea	
		D_{4h}	D_{2d}	D_{4h}	D_{2d}			D_{4h}	D_{2d}	D_{4h}	D_{2d}
νCH	2870	A_{1g}	A_1	R	R						
δCH_2	1444	A_{1g}	A_1	R	R	γCH_2r	901	A_2	B_2	IR	IR, R
νCC	1003	A_{1g}	A_1	R	R						
νCH	2921	B_1	A_1	ia	R	νCH	2960	E_g	E	R	IR, R
γCH_2r	(878)	B_1	A_1	ia	R						
Deform. inel	(145) ¹	B_1	A_1	ia	R	δCH_2l	1220	E_g	E	R	IR, R
δCH_2w	1299	A_{2g}	A_2	ia	ia	γCH_2r	890	E_g	E	R	IR, R
$\delta\text{CH}_2'$	1104(1155)	B_2	A_2	ia	ia						
δCH_2w	(1286)	B_{1g}	B_1	R	R	νCH	2974	E	E	IR	IR, R
νCC	928	B_{1g}	B_1	R	R						
δCH_2l	1148(1155)	A_1	B_1	ia	R	δCH_2	1453(1420)	E	E	IR	IR, R
νCH	2981	B_{2g}	B_2	R	IR, R	δCH_2w	1261	E	E	IR	IR, R
δCH	1450	B_{2g}	B_2	R	IR, R						
Deform. inel ²	750	B_{2g}	B_2	R	IR, R	Deform. inel	625	E	E	IR	IR, R
νCH	2986	A_2	B_2	IR	IR, R						

¹ În afara planului pentru D_{4h} ; măsurările de entropie nu corespund valorii date.

² În plan pentru D_{4h} . Între paranteze se dau valori calculate.

ciclu neplanar, static, cu simetrie D_{2d} sau de un ciclu dinamic, cu simetrie D_{4h} , în care se desfășoară o mișcare foarte accentuată de deformare în afara planului [102]. Studiindu-se și ciclobutanul deuterat, s-a stabilit că spectrele de vibrație se pot interpreta tot atât de bine pornind de la o simetrie D_{4h} cât și de la una D_{2d} [103].

Nepotririile existente între valorile măsurate ale entropiei [103] și cele calculate pe baza modelului planar au constituit punctul de plecare al unui studiu în care s-a încercat să se interpreteze spectrele Raman și infraroșii ale ciclobutanului ca manifestări ale unei molecule neplanare cu simetrie D_{2d} [100]. Dar nici această ipoteză nu a fost în întregime confirmată, deoarece

nu s-au putut identifica toate modurile de vibrație permise sau coincidențele care trebuiau să apară în urma pierderii centrului de simetrie (v. tabela III.15).

Tabela III.15

Frecvențe și atribuții în molecula de ciclobutan [100]

Infrarosu				Raman		Atribuția	Specia		Activitatea	
Gaz		Lichid		Frec-vența cm ⁻¹	Inten-sitatea		D _{2d}	D _{4h}	D _{2d}	D _{4h}
Frec-vența cm ⁻¹	Inten-sitatea rela-tivă	Frec-vența cm ⁻¹	Inten-sitatea							
611										
625	5	630	5	634 ± 5	0,5	Deform. inel	E	E	IR, R	IR
640										
740	2 ¹	750	3	750 ± 5	1	Deform. inel	B ₂	B _{2g}	IR, R	R
758										
901	10	907	10			γCH ₂ r	B ₂	A ₂	IR, R	IR
				928 ± 1	8	νCC	B ₁	B _{1g}	R	R
				1002,6	10	νCC	A ₁	A _{1g}	R	R
				1104 ± 5	0,5	δCH ₂ t	A ₂	B ₂	ia	ia
		1147	1	1148 ± 5	2	δCH ₂ t	B ₁	A ₁	R	ia
1210	2 ¹	1220	2	1220 ± 1	5	δCH ₂ t	E	E _g	IR, R	R
1228	2									
1246										
1261	10	1253	10			δCH ₂ w	E	E	IR, R	IR
1277										
1433										
1450				1444 ± 1		δCH ₂	B ₂	B _{2g}	IR, R	R
1471	10 ²	1445	10							
1433										
1453				1444 ± 1	7	δCH ₂	E	E	IR, R	IR
				1444 ± 1		δCH ₂	A ₁	A _{1g}	R	R
				2870 ± 1	8	νCH	A ₁	A _{1g}	R	R
2896	20					νCH	B ₂	A ₂	IR, R	IR
				2921 ± 3	7	νCH	A ₁	B ₁	R	ia
				2960 ± 3	7	νCH	E	E _g	IR, R	R
2974	20					νCH	E	E	IR, R	IR
				2981 ± 3	2	νCH	B ₂	B _{2g}	IR, R	R

¹ Scade la creșterea temperaturii.

² O bandă cu structură complexă, cu schimbări calitative la creșterea temperaturii ($E + B_{2g}$)

Totuși, trei coincidențe (630 , 750 și 1220 cm^{-1}) care nu par a fi accidentale, arată — după părerea autorilor — posibilitatea existenței unui număr de molecule în care un atom de carbon se află în afara planului celorlalți trei atomi. Pe de altă parte, evoluția intensității anumitor benzi la diferite temperaturi pare să constituie un argument în plus pentru demonstrarea coexistenței celor două structuri. Într-adevăr, la creșterea temperaturii se observă diminuarea intensității unor benzi (v. tabela III.15) care au fost atribuite conformației D_{2d} . Cea mai evidentă modificare o prezintă banda de la 750 cm^{-1} pentru care absorbția integrată la 459°K a fost evaluată la

$73 \pm 5\%$ din valoarea obținută la 299°K . Această comportare sugerează existența unui model în care curba energiei potențiale a conversiei ciclului are două minime (fig. III. 29). Bariera de potențial dintre acestea este suficient de joasă la temperatura normală pentru a face posibilă existența unei cantități apreciabile de molecule D_{4h} . Benzile de la 750 și 1220 cm^{-1} sprijină ipoteza preponderenței structurii D_{2d} în faza lichidă; la ridicarea temperaturii procentul formeii planare crește repede, în detrimentul formelor neplanare [105].

d. Compuși cu inel ciclobutanic.

Ca și în cazul celorlalți cicloalcani, vibrațiile care pot fi cel mai mult folosite la studiul compușilor cu inel ciclobutanic sînt cele care se referă la grupele metilen. Vibrațiile $\nu\text{C}-\text{C}$ de inel sînt mai puțin caracteristice, atît din cauza intensității mici a benzilor corespunzătoare, cît și datorită faptului că sînt deseori inactive în infraroșu.

1. *Vibrații de valență C-H*. În ciclobutan, vibrațiile de valență ale grupelor metilen sînt deplasate spre frecvențe mai înalte avînd valorile: 2896 cm^{-1} (νCH_2 sim) și 2974 cm^{-1} (νCH_2 asim) [100, 65]. Deplasarea se explică prin caracterul anormal al legăturilor din această hidrocarbură, care constituie un sistem de tranziție între inelul tensionat de trei atomi și inelele lipsite de tensiuni [84, 105].

În inelele ciclobutanice substituite cu diferite grupe funcționale (halogen, carbonil, nitril etc.), frecvențele C-H se încadrează în aceste limite [50]; între 2900 și 2985 cm^{-1} apar trei benzi care ocupă intervalele înguste de la $2980-2985$, $2938-2954$ și $2922-2925\text{ cm}^{-1}$, considerate caracteristice acestui sistem. La majoritatea compușilor ciclobutanici substituiți mai apare o bandă între 2855 și 2874 cm^{-1} ; în metil- și etil-ciclobutan, această absorbție a fost atribuită grupei CH_3 sau C_2H_5 ; ea nu poate fi însă explicată în același mod în amino- sau halogeno-derivați [50].

2. *Vibrații de deformare CH*. Vibrația de forfecare a grupelor CH_2 din ciclobutan are o frecvență mai joasă (1444 cm^{-1}) [100] față de cea observată la ciclurile netensionate [58].

Vibrația de legănare în plan a grupei CH_2 (γCH_2r), caracteristică hidrocarburilor saturate, constituie modul de vibrație cel mai mult studiat din clasa ciclobutanului. În spectrul capului de serie s-a atribuit acestei vibrații banda de la 901 cm^{-1} , care ocupă o poziție deosebită față de absorbția corespunzătoare din ciclopropan (741 cm^{-1}) sau din alcanii normali

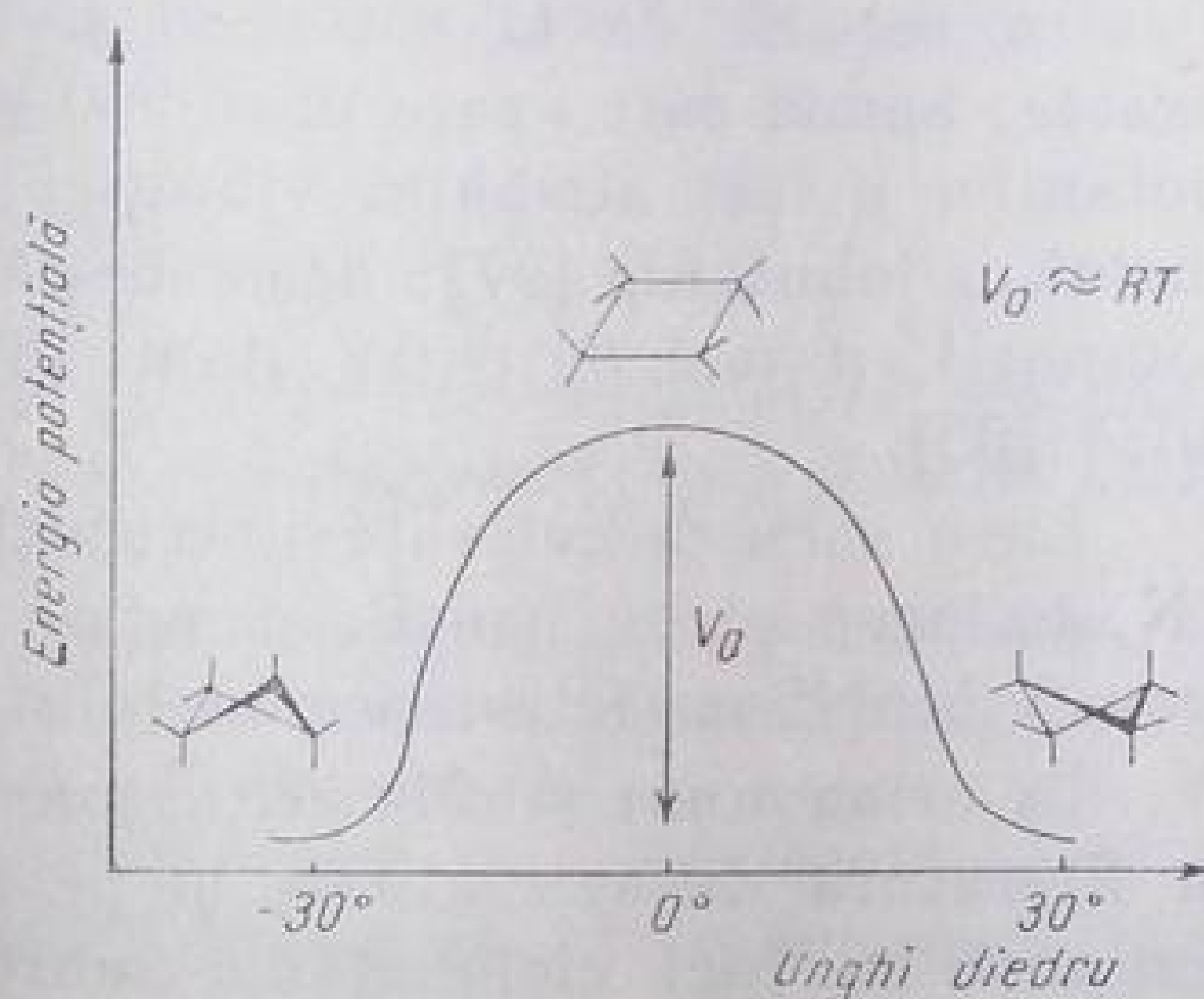


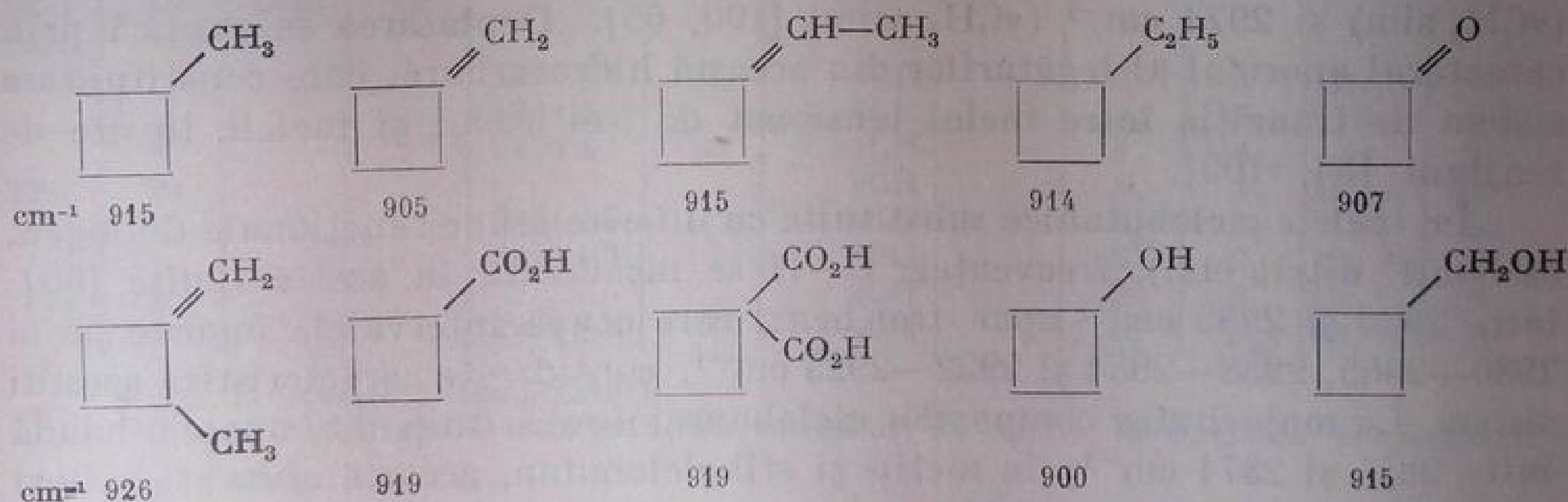
Fig. III. 29. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul diedru la molecula de ciclobutan [105].

(720 cm^{-1}). Inactivă în spectrul Raman, vibrația produce, în infraroșu, o absorbție de intensitate medie [65, 99, 100].

Pentru caracterizarea inelului ciclobutanic (substituit) s-a propus observarea mai multor benzi între 800 și 1000 cm^{-1} , precizându-se îndeosebi trei regiuni: 868—888 cm^{-1} [106], 900—923 cm^{-1} [97] și 960—1000 cm^{-1} [60]. Pentru benzile de la 838—888 și 960—1000 cm^{-1} nu s-au făcut atribuții exacte; banda care apare între 900 și 923 cm^{-1} în spectrele monoalchil-ciclobutanilor a fost atribuită vibrației de legănare în plan a grupelor CH_2 din inelul ciclobutanic [97]; deoarece această absorbție nu este remarcată în toți compușii cu inel de patru atomi [60, 106], valoarea sa de investigație este mică [65].

La o serie de derivați substituiți ai ciclobutanului (cu grupe NH_2 , COOR , CN , halogen etc.), benzile cuprinse între 907 și 957 cm^{-1} au fost atribuite unor vibrații caracteristice inelului ciclobutanic [61].

În urma unui studiu critic mai complex, bazat pe observațiile existente în literatura de specialitate și pe analiza unui bogat material referitor la compușii cu inel ciclobutanic substituit cu grupe funcționale variate, s-a constatat că orice substanță în care ciclul de patru atomi conține cel puțin o grupă CH_2 nesubstituită, absoarbe între 900 și 950 cm^{-1} ; banda apare în toate stările de agregare a compusului studiat și este atribuită vibrației de legănare în plan γCH_2 [65]. Mai jos se redau frecvențele observate la câțiva reprezentanți caracteristici:



Reciproca regulii susmenționate nu este însă valabilă, deoarece în această regiune absorb de asemenea foarte multe molecule organice în structura cărora nu există un ciclu format din patru atomi de carbon.

3. *Vibrații de inel.* Una dintre vibrațiile caracteristice ciclurilor de diferite mărimi, *vibrația de inel*, poate fi asemănată cu o mișcare de „respirație” a întregului ciclu: atomii de carbon se depărtează întâi, apoi se apropie unii de alții, într-o mișcare egal distribuită în întregul ansamblu al ciclului. Acest mod de vibrație are, în cazul compușilor ciclobutanici, frecvențe cuprinse între 950 și 1000 cm^{-1} . Banda este intensă în spectrul Raman (970 cm^{-1}); ea este activă în infraroșu numai în moleculele lipsite de centru de simetrie.

În concluzie, se poate afirma (ca și în cazul ciclurilor de 3, 5 și 6 atomi) că nu există o frecvență care să poată fi considerată absolut caracteristică pentru inelul de patru atomi și care să poată servi, singură, la identificarea acestui inel. Prezența în spectrul infraroșu a unei benzi între 900 și 950 cm^{-1} poate folosi la confirmarea unei structuri ciclobutanice numai în cazul în care este susținută de argumente furnizate de alte regiuni ale spectrului și (sau) de alte metode de investigație [65].

c. Compuși biciclici și policiclici cu punte

În sistemele netensionate, frecvențele vibrațiilor de valență și de deformatie C—H și C—C se încadrează în limitele normale, corespunzătoare inelelor cicloalcanice din care fac parte legăturile respective.

La sistemele tensionate se remarcă, însă, unele aspecte particulare. Ca și în cazul ciclurilor mici, atenuarea tensiunii impuse de geometria moleculei are loc prin modificarea hibridizării atomilor de carbon. În consecință, vibrațiile legăturilor îmbogățite în componentă *s* au frecvențe crescute față de normal, în timp ce vibrațiile legăturilor îmbogățite în componentă *p* au frecvențe mai joase.

Modificarea hibridizării nu este aceeași la toți atomii sistemelor tensionate; s-a putut demonstra că ea se localizează la unii atomi mai solicitați.

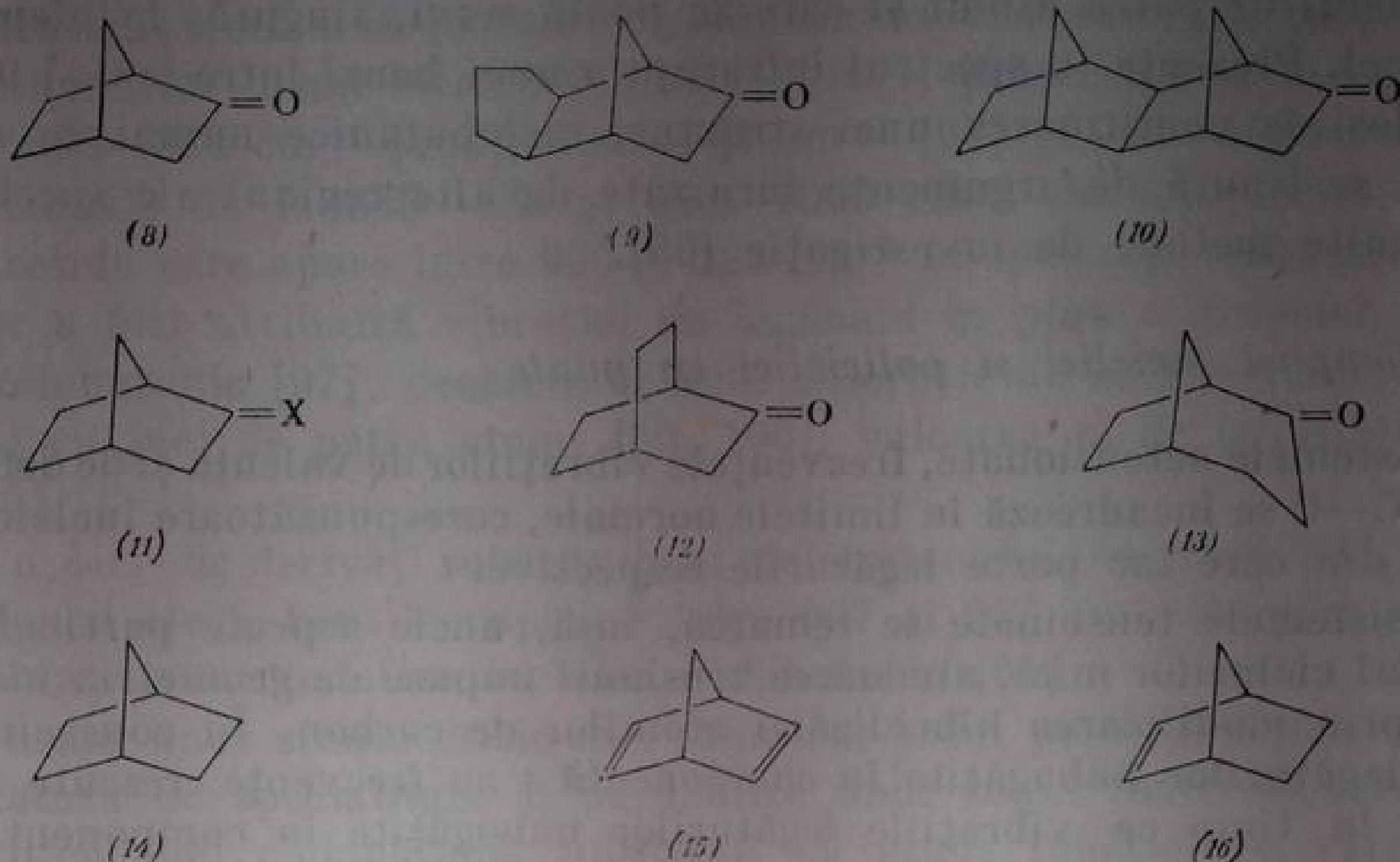
În infraroșu, cele mai importante variații se pot observa la vibrațiile de valență și de deformatie ale grupelor CH_2 și CH terțiar.

a. **Vibrațiile de valență ale grupei CH_2 .** Frecvența vibrațiilor νCH_2 este cu atât mai mare, cu cât ciclul din care face parte grupa metilen este mai mic. În ciclurile de cinci atomi, frecvența este cu 10—40 cm^{-1} mai mare decât în ciclurile de șase atomi. La compușii tensionați, benzile grupei CH_2 apar la 2922 și 2982 cm^{-1} , iar în compușii relativ netensionați vibrațiile respective au frecvențe de 2878 și 2950 cm^{-1} [107]. Diferența ($\Delta\nu$, în cm^{-1}) între frecvența vibrației de valență CH_2 asimetrice și a celei simetrice este, ca și la alcanii normali, relativ constantă (60—90 cm^{-1}). Această observație poate fi utilizată pe de o parte, la atribuirea benzilor νCH_2 din regiunea 2800—3000 cm^{-1} ; pe de altă parte, ea arată că grupele metil pot fi caracterizate și prin valoarea medie (νCH_2m) a frecvențelor de vibrație simetrică și asimetrică:

$$\nu\text{CH}_2m = (\nu\text{CH}_2\text{asim} - \nu\text{CH}_2\text{sim})/2$$

Luându-se ca termeni de comparație frecvența νCH_2m de 3035 cm^{-1} din halogeno-(Cl, Br)-ciclopropan (în care s-a considerat unghiul $\text{C}-\hat{\text{C}}-\text{C}$ egal cu 60°) [108] și frecvența νCH_2m de 2890 cm^{-1} dintr-o catenă de alcan normal ($\text{C}-\hat{\text{C}}-\text{C}=109^\circ$) s-a stabilit o relație liniară între frecvența medie a grupei metilen și unghiul dintre valențe; în baza acestei relații s-a determinat, cu aproximație corespunzătoare, unghiurile $\text{C}-\hat{\text{C}}-\text{C}$ dintr-o serie de sisteme ciclice și policiclice [109].

În continuare sînt redată cîteva din sistemele analizate. Frecvențele observate corespunzătoare se găsesc în tabela III.16.



S-a stabilit că unghiul dintre atomii de carbon care formează punțile CH_2 poate varia în limite largi, în funcție de structura moleculei. În compușii (8)—(14), acest unghi are aproximativ aceeași valoare (100°). Se remarcă o

Tabela III.16

Frecvențe caracteristice νCH (cm^{-1}) în sisteme bi- și policiclice cu punte [109]

Com- pusul	Numărul atomilor din ciclu	νCH_2 asim	νCH_2 sim	νCH_2 asim — νCH_2 sim	νCH_2m	Numărul grupelor CH_2 în ciclu	νCH (cap de punte)	νCO
(8)	5	2969	2883	86	2926	5	2918	1751
(9)	5	2958	2868	90	2913	5	2929	1750
(10)	5	2956	2887	69	2922	5	—	1748
(11)	5	2951	2877	74	2914	5	—	1768
(12)	6	2948	2873	75	2910	6	2915	1731
(13)	6	2944	2870	74	2907	6	—	1717
(14)	5	2955	2871	84	2913	6	2920	
(15)	5	2940	2871	69	2905		2987	
(16)	5	2974					2924	
							2907	

mărire a unghiului valențelor grupei CH_2 din punte la trecerea de la biciclo-[2,2,1]-heptan (101°) la biciclo-[2,2,1]-heptadienă-2,5 (104°). În fig. III.30 se poate observa caracterul deosebit al pozițiilor 1 și 4. Deoarece unghiurile α ale dublelor legături sînt mai rigide și deviază mai greu de la valoarea de 120° , compensarea tensiunii rezultate în sistem are loc prin micșorarea unghiurilor β din pozițiile 1 și 4 și mărirea unghiului $\text{C}-\hat{\text{C}}-\text{C}$ din poziția 7. Fenomenul se manifestă prin frecvența aproape normală a grupei CH_2 din punte la

compusul (15) și frecvența mult mărită a legăturii C—H de la capetele de punte (pozițiile 1 și 4) în comparație cu compușii (8), (12), (14) și (16) (v. vibrația C—H terțiar la p. 231).

La *sin*- și *anti*-triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octanii stereoizomeri, grupele CH₂ din inelele ciclobutanice laterale au frecvențele de 2852 și 2952 cm⁻¹, în configurația *anti* (17) respectiv 2852 și 2938 cm⁻¹, în configurația *sin* (18). Spectrele acestor compuși sînt redată în fig. III.31 [110].

La spectrul biciclo-[2,2,0]-hexanului (19) apar două benzi intense la 2890 și 2835 cm⁻¹ [111]. Biciclo-[2,1,0]-pentanul (20) absoarbe la 2871 și 2955 cm⁻¹ [112].

Nortriciclenul (21) absoarbe la 3070 cm⁻¹ [113], iar adamantanul (22) la 2857 și 2933 cm⁻¹ [114].

Într-o serie de compuși policiclici cu punte (23)—(30), care conțin grupe CH₂ steric opuse și suficient de apropiate în spațiu, s-a observat o creștere a frecvenței vibrației legăturilor C—H din aceste grupe [115—117].

Distanțele dintre atomii de hidrogen învecinați sînt de 0,2 Å în (23), 0,9 Å în (24), 1,1 Å în (26) și 1,3 Å în (27). Configurația sterică este *endo-endo* în compusul (23), *exo-exo* în (26) și *endo-exo* în (27). Compusul (24) are structură *semicușcă*, iar (25) formează o *cușcă*.

Frecvențele corespunzătoare sînt redată în tabela III.17.

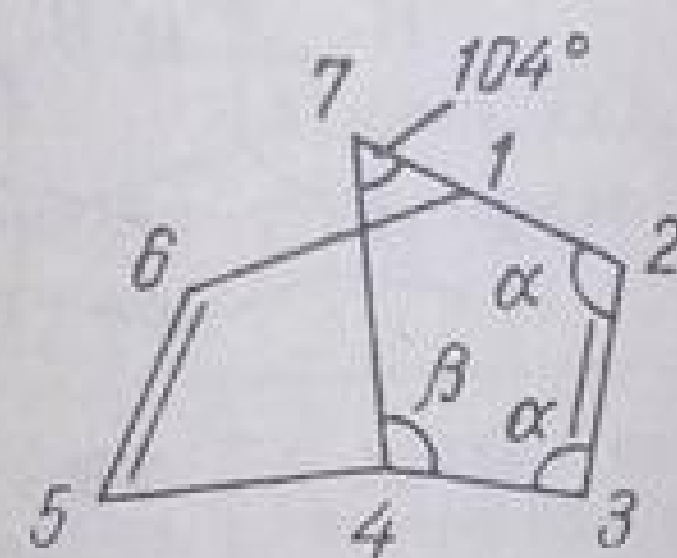


Fig. III. 30. Scheletul biciclo-[2,2,1]-heptadienei-2,5.

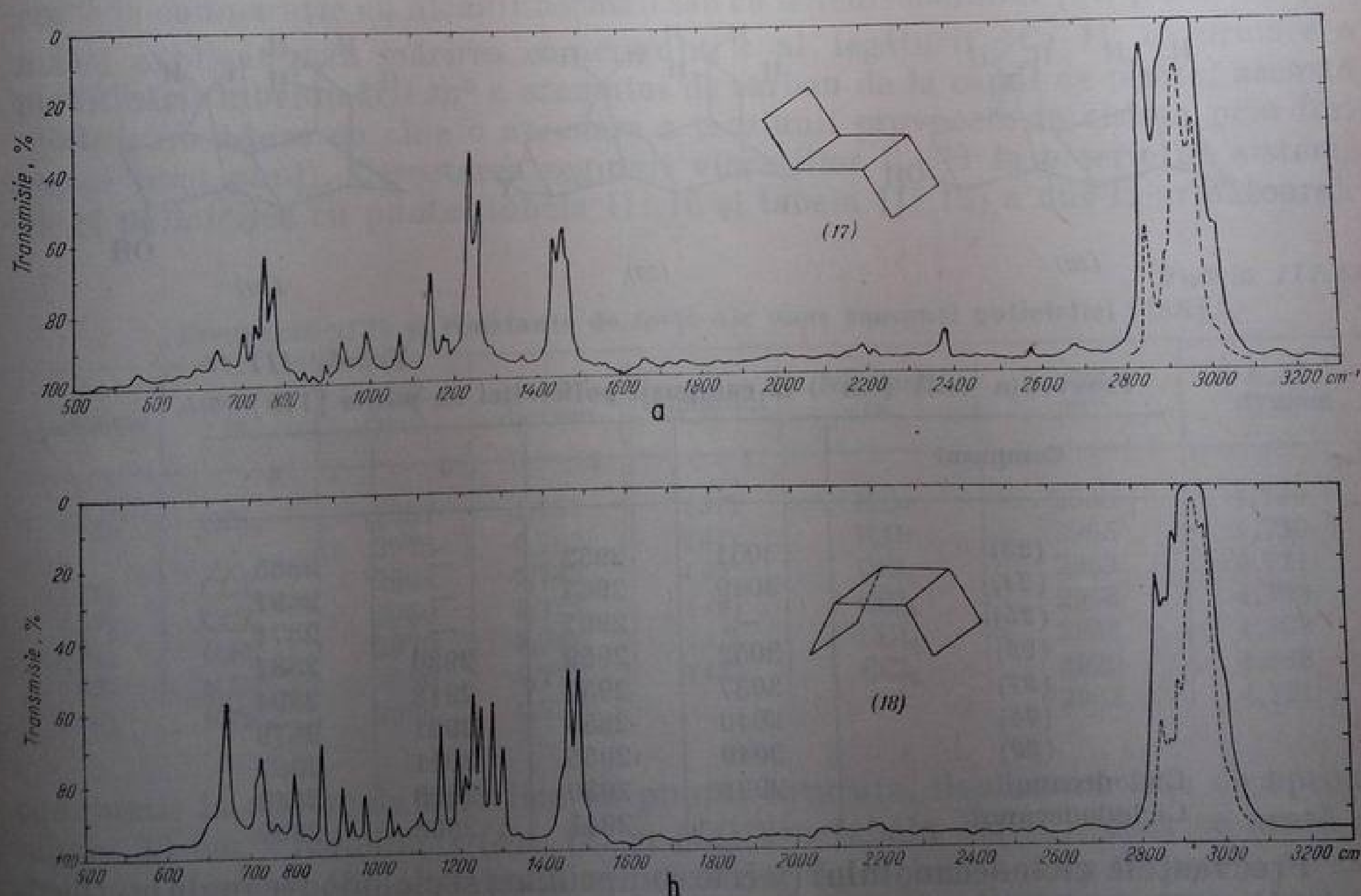


Fig. III. 31. Spectrul infraroșu al triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octanului:
a — forma *anti*; b — forma *sin*.

SPECTRELE INFRAROȘII ALE COMPUȘILOR ORGANICI

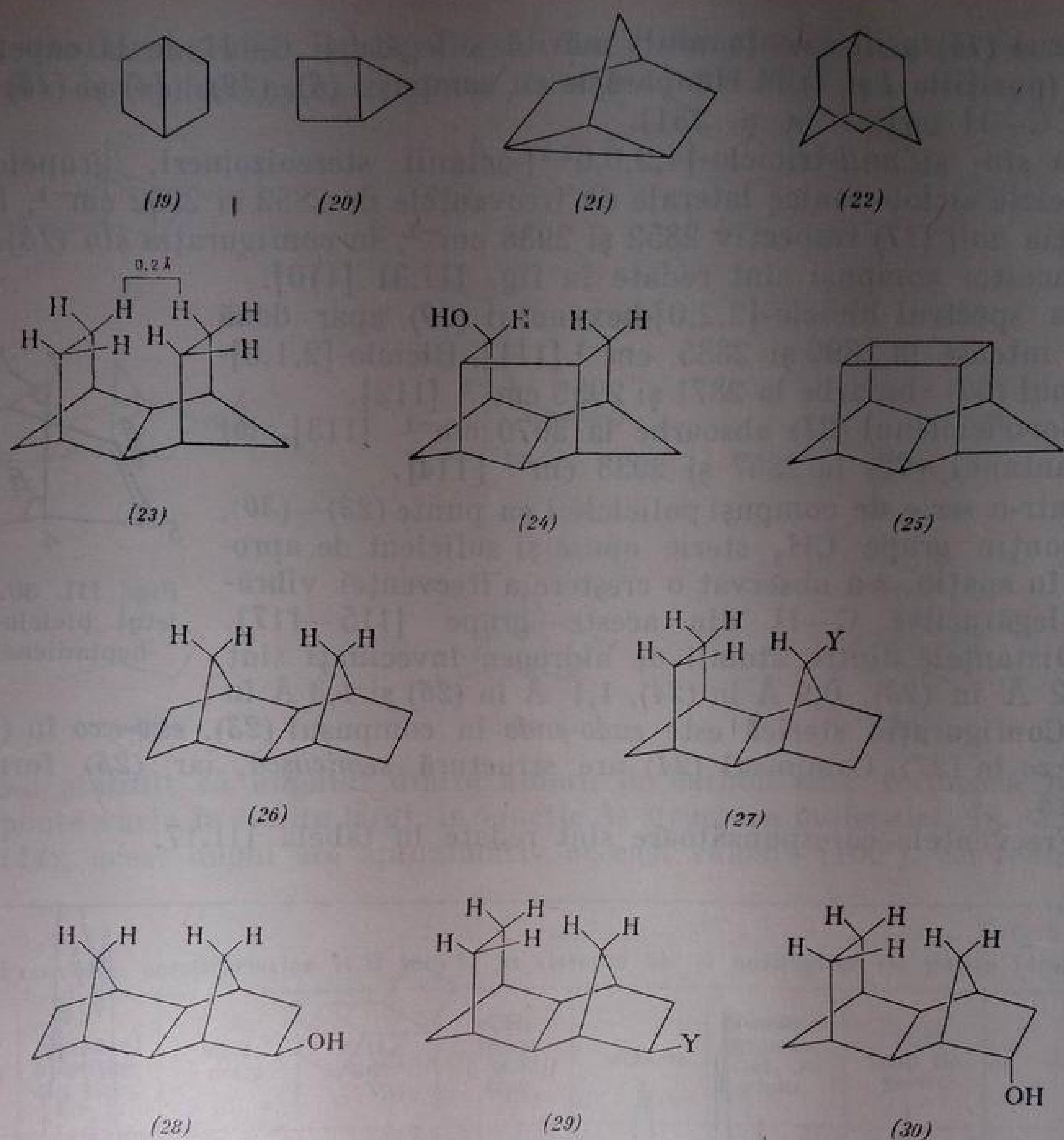


Tabela III.17

Frecvența ν_{CH} (cm^{-1}) la compușii policiclici cu punte [116]

Compusul	1	2	3	4
(23)	3031	2952	—	2885
(24)	3049	2963	—	2891
(25)	—	2967	—	2871
(26)	3052	2959	2930	2881
(27)	3037	2954	2918	2894
(28)	3040	2955	2921	2879
(29)	3049	2955	2911	2887
Ciclodecanol	2991	2930	2868	2849
Ciclododecanol	—	2941	2868	2857

Frecvențele ciclodecanolului (steric comprimat) și ciclododecanolului (legături CH steric degajate) au fost introduse în această tabelă ca termeni de comparație. Vibrațiile $\nu_{CH_2\text{asim}}$ (coloana 2) și $\nu_{CH_2\text{sim}}$ (coloana 4) au frecvențe

cu aproximativ 30 cm^{-1} mai înalte decât valorile normale. Valorile din coloana 3 corespund vibrațiilor de valență ale grupelor >CH terțiar. În compușii (24) și (25), banda de la 2960 cm^{-1} este deosebit de intensă, ceea ce face să se presupună că banda grupei C—H terțiar se suprapune cu a grupei CH_2 . Frecvențele din coloana 1 corespund unor benzi slabe atribuite vibrațiilor de valență asimetrice ale grupelor CH_2 opuse steric. Frecvențele vibrațiilor simetrice ale acestor grupe sînt deplasate probabil cu $30\text{—}100\text{ cm}^{-1}$ peste valorile din coloana 4. Diferența frecvențelor din coloanele 1 și 2 este o măsură a perturbării reciproce a vibrației celor două grupe CH_2 apropiate în spațiu. Variația intensității integrate, A , a benzilor datorite grupelor CH_2 opuse steric din compușii (28)—(30) și (24) sînt redată în tabela III.18. În această tabelă, intensitățile sînt raportate atît la molecula întreagă cît și la fiecare unitate CH_2 opusă steric.

Tabela III.18

Frecvența și intensitățile benzilor νCH_2 opuse steric [117]

Compusul	Frecvența cm^{-1}	$A \cdot 10^7\text{ cm}^2/\text{moleculă} \cdot \text{s}$	$A/\text{CH}_2 \cdot 10^7\text{ cm}^2/\text{grupă} \cdot \text{s}$
(28)	3049	20,2	10,1
(29)	3051	11,7	3,9
(30)	3052	13,7	4,6
(24)	3043	14,8	5,9

b. **Vibrația de valență a legăturii CH terțiar ($\nu\text{C—H}$ terțiar).** În alcani, vibrația $\nu\text{C—H}$ terțiar dă loc unei absorbții slabe în jurul poziției 2890 cm^{-1} . În sistemele policiclice cu punte, frecvența acestei vibrații crește cu $20\text{—}100\text{ cm}^{-1}$ în comparație cu alcanii normali sau cu trifenil-metanul [118]. Fenomenul a fost explicat prin mărirea caracterului s al legăturii >C—H , ca urmare a modificării hibridizării sp^3 a atomului de carbon de la capul de punte; această modificare aduce cu sine o atenuare a tensiunii provocate în sistem prin formarea unei punți. Cercetarea regiunii vibrațiilor C—H la o serie de sisteme bi- și policiclice cu punte (tabela III.16 și tabela III.19) a dus la următoarele

Tabela III.19

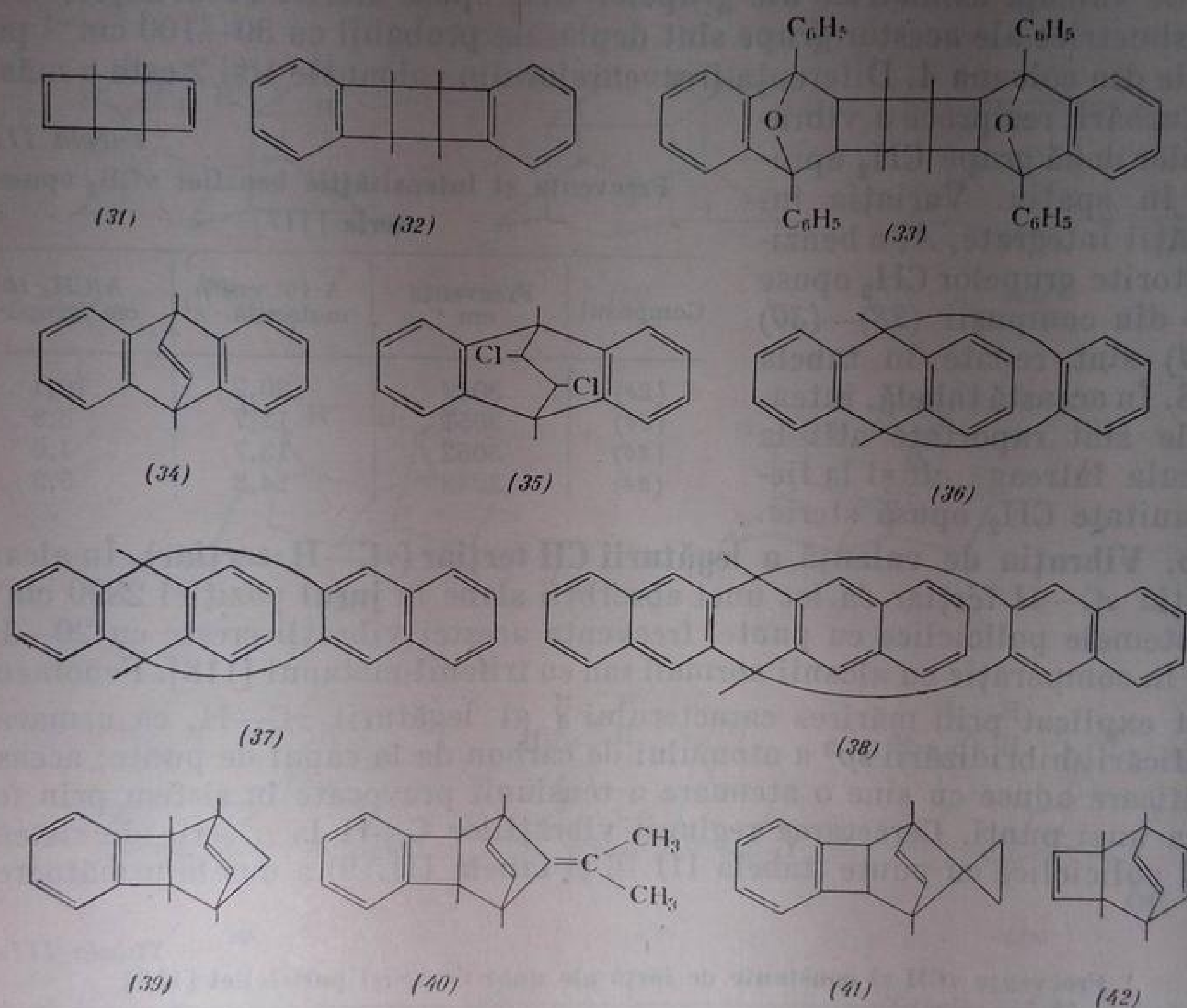
Frecvențe νCH și constante de forță ale unor compuși policiclici [118]

Compusul	Analizat în	$\nu\text{CH}\text{ cm}^{-1}$	$k \cdot 10^{-5}\text{ dyn/cm}$	Compusul	Analizat în	$\nu\text{CH}\text{ cm}^{-1}$	$k \cdot 10^{-5}\text{ dyn/cm}$
(31)	CCl_4	2967	4,737	(37)	KBr	2965	4,730
		2975	4,762	(38)	KBr	2965	4,730
(32)	CCl_4	2968	4,740	(39)	CCl_4	2962	4,721
(33)	CCl_4	2960	4,712	(40)	CCl_4	2958	4,708
(34)	KBr	2979	4,776	(41)	CCl_4	2958	4,708
(35)	KBr	2980	4,778	(42)	CCl_4	2920	4,588
(36)	KBr	2964	4,727			2962	4,721

concluzii: la sistemele biciclice cu punte, saturate, deplasarea este de aproximativ 30 cm^{-1} [compușii (8), (9) și (14) din tabela III.16], ceea ce arată că devierea unghiurilor de valență ale atomilor de carbon — cap de punte — este neglijabilă. La biciclo-[2,2,1]-heptadienă-2,5 (15), dublele legături impun menținerea unghiului la circa 120° la atomii 2,3 și 5,6 (fig. III.30), ceea ce

provoacă micșorarea unghiurilor de valență la atomii 1 și 4; frecvența $\nu\text{C—H}$ terțiar crește la 2987 cm^{-1} .

Deplasările mici de frecvență în sistemele biciclo-[2,2,2]-octanice indică o lipsă aproape totală de tensiune, așa cum reiese și din modelul reprezentat în fig. III.32 [118].



Nesaturarea din punte introduce o modificare a configurației sterice a moleculei; efectul de tensionare cel mai accentuat se concentrează la nivelul atomilor de carbon de la capetele punții. La 9,10-dihidro-9,10-eteno-antracen (34), frecvența νCH este de 2979 cm^{-1} . Valori de același ordin de mărime apar și la compușii de tip tripticeenic (36)—(38).

În triena cu schelet tricyclo-[4,2,2,0^{2,5}]-decanic (42), cele două tipuri de legături CH terțiar au putut fi atribuite pe baza modelului geometric al moleculei. În acest model s-a considerat *rigidă* orientarea valențelor în atomii de carbon nesaturați (cu hibridizare sp^2), și *deformabile*, valențele atomilor de carbon saturați. Din fig. III.33 rezultă că în compusul (42), tensionarea maximă are loc la atomii de carbon din pozițiile 2 și 5. Prin urmare, banda de la 2962 cm^{-1} a fost atribuită legăturii CH din aceste poziții (2,5), iar banda de la 2920 cm^{-1} , celeilalte legături cap de punte (1,6) evident mai puțin tensionată. Spectrul infraroșu al compusului (42) este redat în fig. III.36.

În moleculele cu schelet triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octanic, frecvența legăturii C—H terțiar de la ciclurile de patru atomi are deplasări de circa 77 cm⁻¹. Deși în aceste sisteme ar fi de așteptat tensionări (deci deplasări) și mai mari,

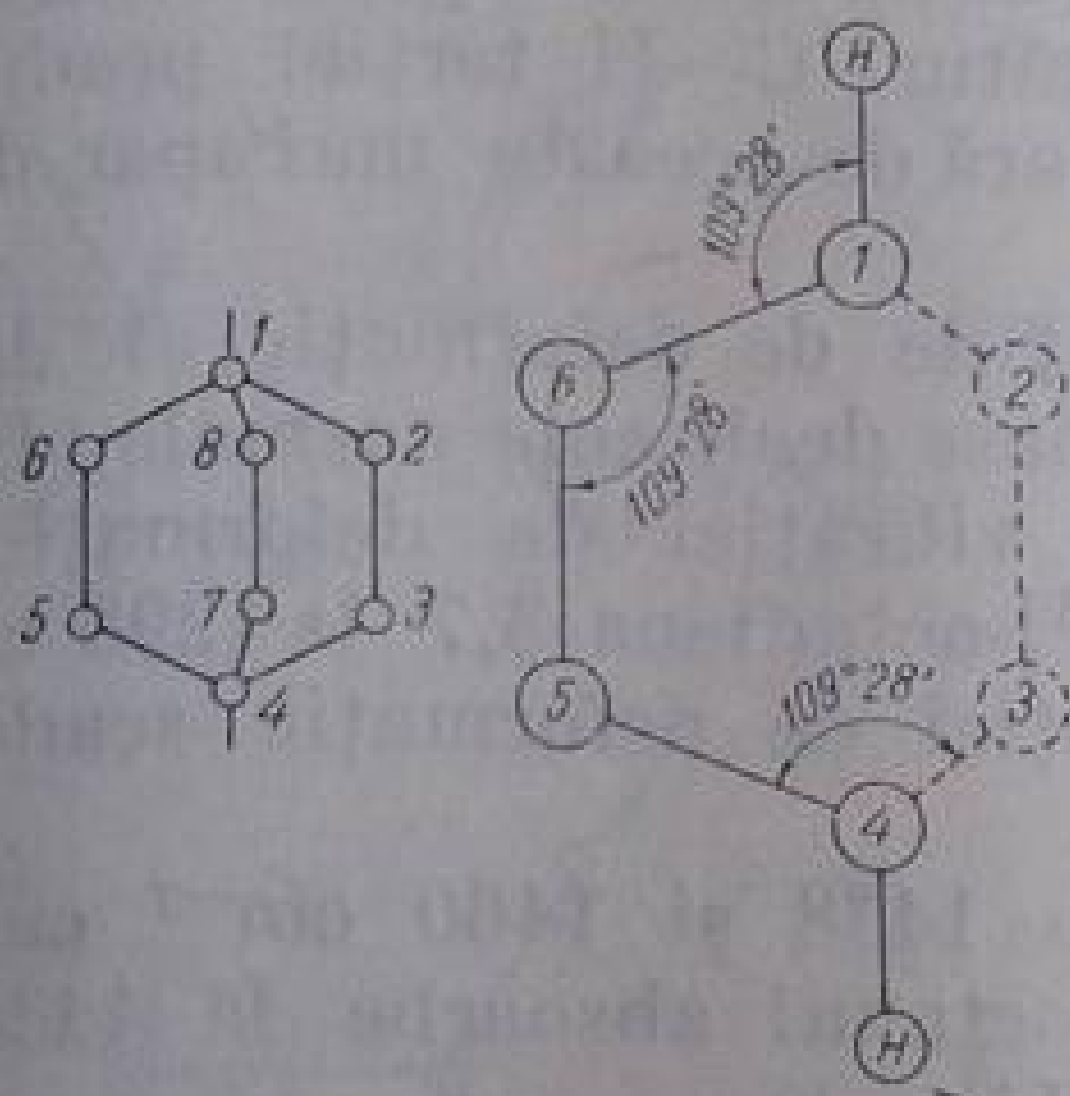


Fig. III. 32. Scheletul biciclo-[2,2,2]-octanic.

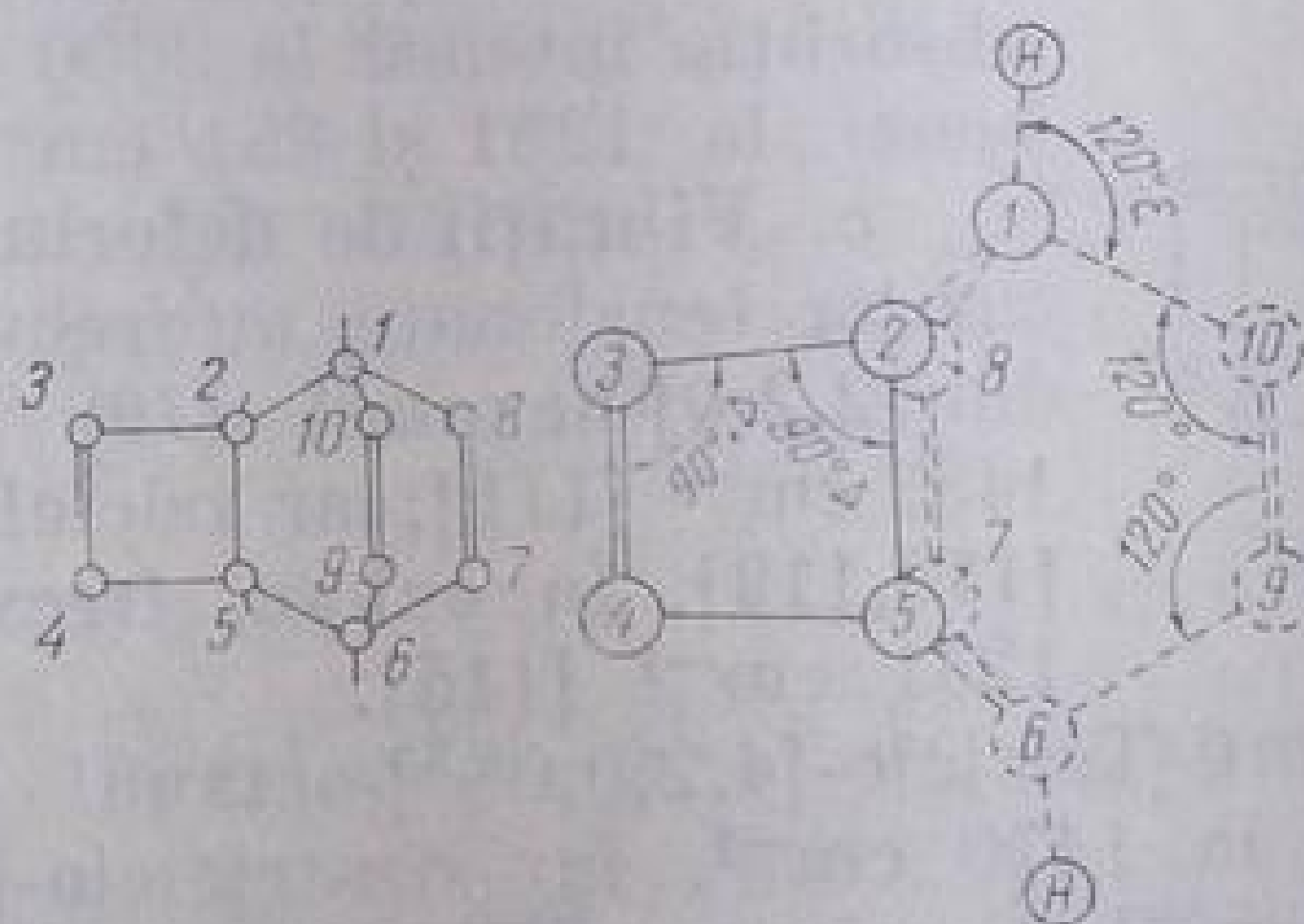


Fig. III. 33. Scheletul triciclo-[4,2,2,0^{2,5}] decatrienic.

valorile experimentale mai mici trebuie desigur puse în legătură cu caracterul anormal al legăturilor din inelele ciclobutanice, v. tabela III.19, compuşii (31), (32) și (42). [fig. III.34].

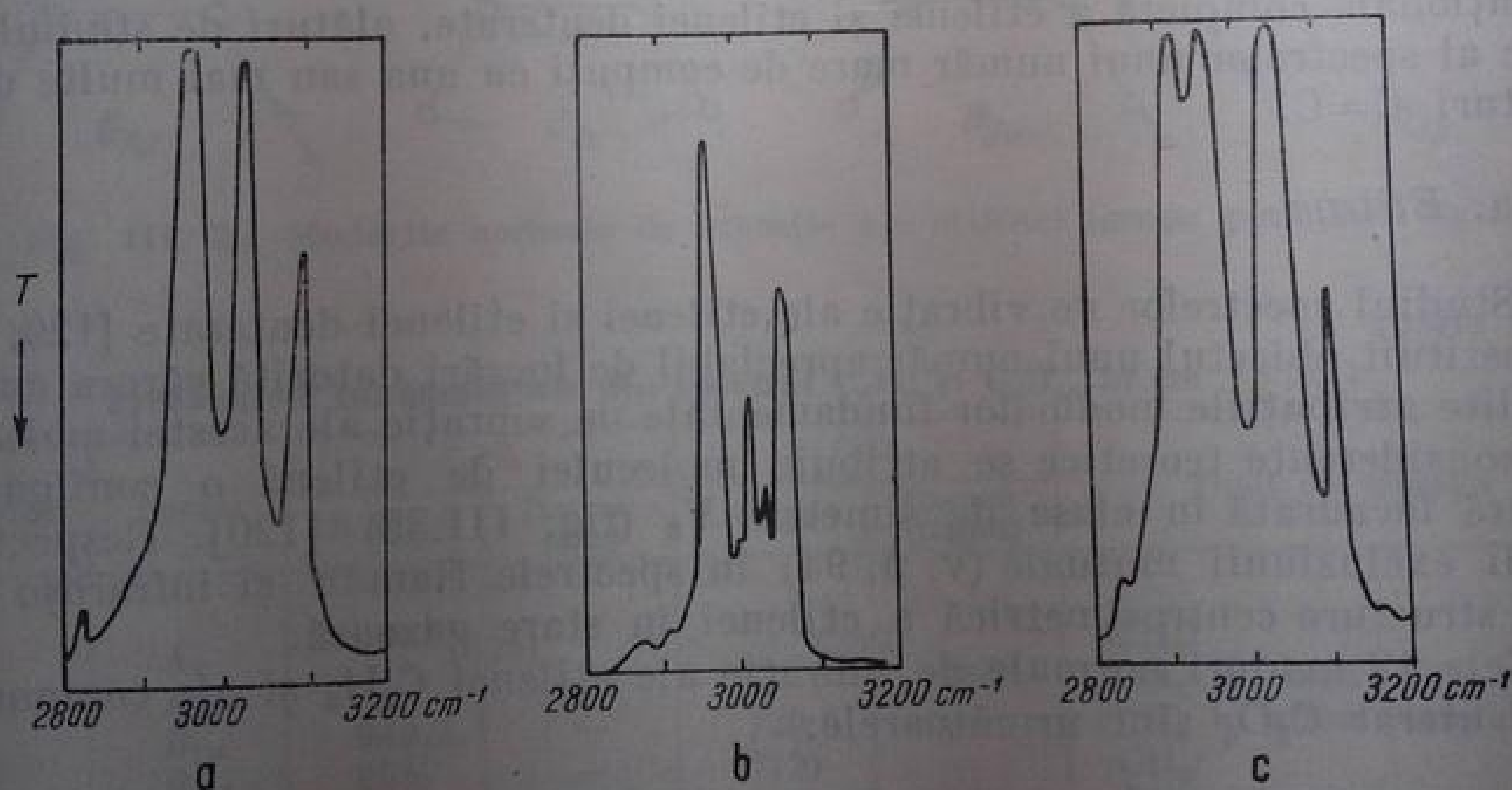


Fig. III. 34. Regiunea vibrației de valență C—H în spectrele infraroșii ale unor compuşii triciclici:

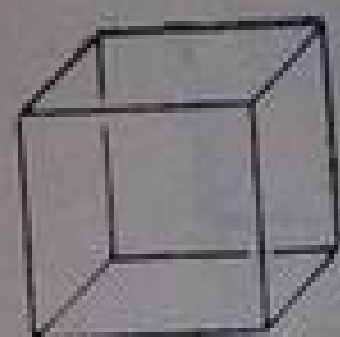
a — triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadiena-3,7 [119]; b — 3,4,7,8-dibenzotriciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadiena-3,7 [118]; c — triciclo-[4,2,2,0^{2,5}]-decatrienei-3,7,9[118].

În molecula simetrică, lipsită de tensiune a adamantanului (22), frecvența ν C—H terțiar este de 2907 cm⁻¹.

Constanta de forță a legăturilor C—H terțiar de la capul de punte, calculată din frecvențele observate, arată că aceste legături ocupă o poziție inter-

mediară între legăturile simple C—H de la atomii de carbon saturați cu hibridizare sp^3 ($k \approx 4,5 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) și legăturile C—H ale atomilor de carbon nesaturați cu hibridizare sp^2 ($k \approx 5,0 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) (tabela III.19).

Molecula simetrică tensionată a cubanului (42 a) are un spectru sărac în benzi. Vibrațiile de valență ale celor patru legături C—H terțiar produc o absorbție intensă la 3000 cm^{-1} . În afară de aceasta mai apar două benzi: la 1231 și 851 cm^{-1} [115].



(42 a)

c. **Vibrații de deformare.** Vibrațiile de deformare ale legăturilor tensionate au frecvențe mai joase decât cele normale. Biciclo-[2,2,0]-hexanul (19) are banda vibrației de deformare la 1433 cm^{-1} [111], iar triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadiena-3,7 la 1298 cm^{-1} [110,119]. În cuban, frecvența vibrației de deformare scade la 1231 cm^{-1} [115].

anti-Triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octanul absoarbe la 1438 și 1460 cm^{-1} cu un umăr la 1470 cm^{-1} , iar *sin*-triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octanul absoarbe la 1438 și 1460 cm^{-1} cu un umăr la 1462 cm^{-1} (v. fig. III.31, b).

B. HIDROCARBURI NESATURATE

1. Alchene aciclice

Baza interpretării spectrelor infraroșii ale alchenelor constă în analiza vibrațională completă a etilenei și etilenei deuterate, alături de studiul empiric al spectrelor unui număr mare de compuși cu una sau mai multe duble legături C=C.

a. Etilena

Studiul spectrelor de vibrație ale etilenei și etilenei deuterate [120, 121] a constituit obiectul unui număr apreciabil de lucrări datorită cărora au fost stabilite atribuțiile modurilor fundamentale de vibrație ale acestei molecule. Din considerente teoretice se atribuie moleculei de etilenă o configurație planară încadrată în clasa de simetrie V_h (fig. III.35) [120]. Respectarea regulii excluziunii mutuale (v. p. 94) în spectrele Raman și infraroșu confirmă structura centrosimetrică a etilenei în stare gazoasă.

Cele 12 moduri normale de vibrație ale etilenei C_2H_4 și ale compusului său deuterat C_2D_4 sînt următoarele:

$$3A_g(R), A_u(ia), 2B_{1g}(R), B_{1u}(IR), B_{2g}(R), 2B_u(IR), 2B_{3u}(IR)$$

Atribuțiile frecvențelor fundamentale [120, 121] sînt rediate în tabela III.20.

b. Etilene substituite

Principalele tipuri de vibrație care duc la apariția unor benzi caracteristice în spectrele infraroșii ale alchenelor sînt vibrațiile de valență $\nu C=C$ (în general o bandă pentru fiecare dublă legătură) și vibrațiile de valență și de

deformație ale atomilor de hidrogen direct legați de atomul de carbon al dublei legături. Aceste vibrații au loc în planul și în afara planului moleculei (cîte una din fiecare tip pentru fiecare atom de hidrogen existent) [120].

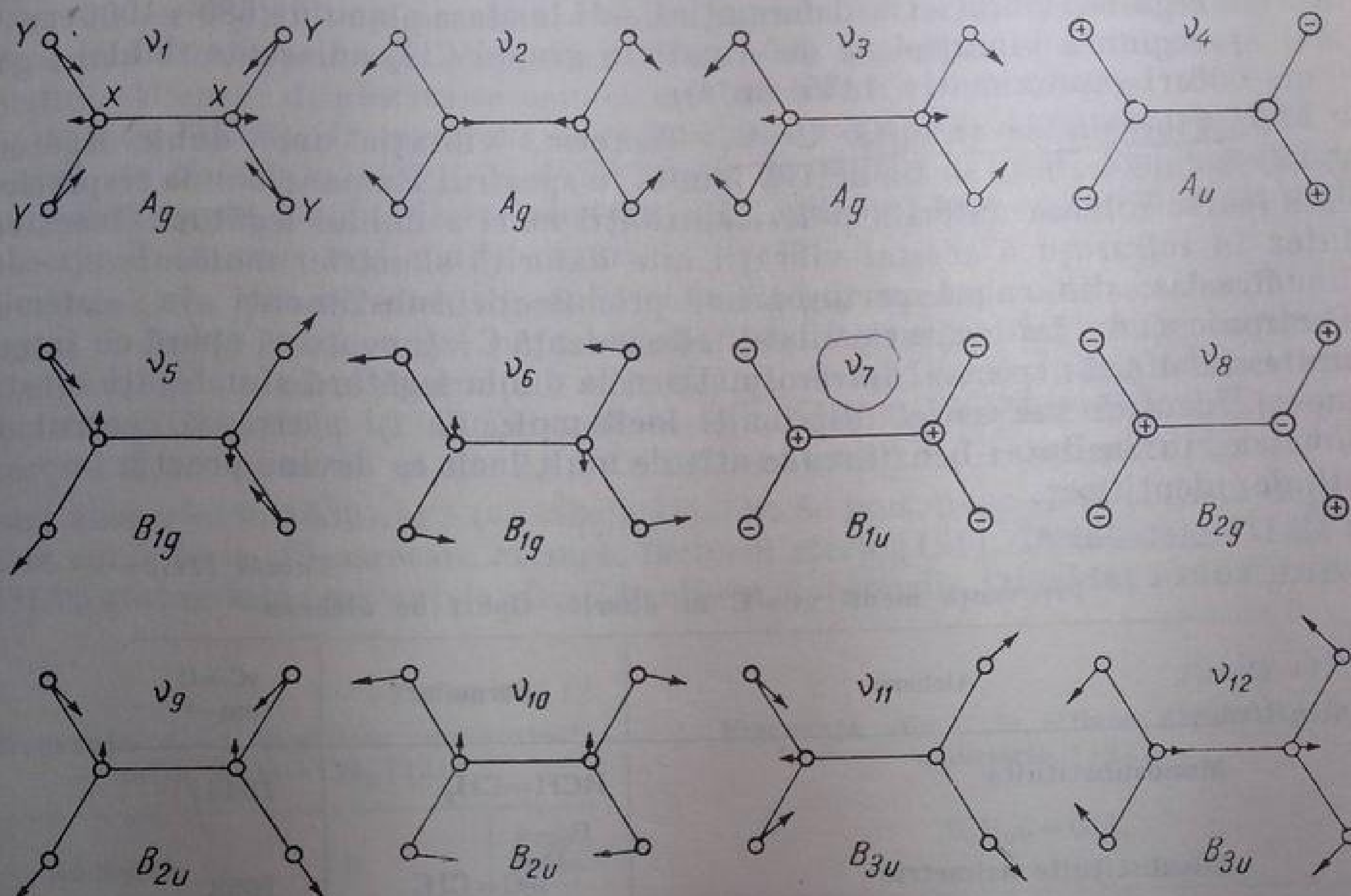


Fig. III. 35. Modurile normale de vibrație ale etilenei (grupa punctuală V_h).

Tabela III.20

Freevențele fundamentale din spectrul C_2H_4 și C_2D_4 , în cm^{-1} [120]

Atribuția	Specia	C_2H_4		C_2D_4		Tipul de vibrație
		IR (gaz)	Raman (gaz)	IR (gaz)	Raman (lichid)	
ν_4	A_u	—	(825)	—	(580)	$\delta CH_2 t$
ν_8	B_{2g}	—	943	—	780	δCH_2 în afara planului
ν_7	B_{1u}	949,2	—	720,0	—	δCH_2 în afara planului
ν_{10}	B_{2u}	995	—	(712)	—	$\gamma CH_2 r$
ν_6	B_{1g}	—	(1050)	—	(883)	$\gamma CH_2 r$
ν_3	A_g	—	1343,4	—	981	δCH_2 în plan
ν_{12}	B_{3u}	1443,5	—	1077,5	—	δCH_2 în plan
ν_2	A_g	—	1623,3	—	1515	$\nu C=C$
ν_{11}	B_{3u}	2989,5	—	2200,2	—	νCH sim
ν_1	A_g	—	3019,3	—	2251	νCH sim
ν_9	B_{2u}	3105,5	—	2345	—	νCH asim
ν_5	B_{1g}	—	3272,3	—	2304	νCH asim

Observație. În alte interpretări [121] s-au atribuit vibrațiilor ν_4 , ν_{10} , ν_6 și ν_5 frecvențele de 1027, 810, 1236 și 3075 cm^{-1} .

Pentru identificarea alchenelor sînt importante următoarele regiuni spectrale:

- regiunea vibrației de valență $C=C$ ($1580-1680\text{ cm}^{-1}$)
- regiunea vibrației de valență $=C-H$ ($3000-3100\text{ cm}^{-1}$)
- regiunea vibrației de deformare $C-H$ în afara planului ($680-1000\text{ cm}^{-1}$)
- regiunea vibrației de deformare a grupei CH_2 adiacente dublei legături (aproximativ 1435 cm^{-1}).

a. Vibrația de valență $C=C$. Teoretic, vibrația unei duble legături $C=C$ izolate trebuie să fie activă numai în spectrul Raman; banda respectivă este foarte intensă datorită polarizabilității mari a dublei legături. Inactivitatea în infraroșu a acestei vibrații este datorită simetriei moleculare.

Practic, din cauza perturbărilor produse de substituenți în sistemul electronic al dublei legături, vibrația de valență $C=C$ poate să apară cu intensitate slabă și în spectrul infraroșu. Dacă la dubla legătură sînt legați substituenți identici sau astfel distribuiți încît molecula își păstrează centrul de simetrie, intensitatea benzii scade atît de mult încît ea devine practic imposibil de identificat.

Tabela III.21

Freevențe medii $\nu_{C=C}$ în diferite tipuri de alchene

Alchene	Formula ¹	$\nu_{C=C}$ cm^{-1}
Monosubstituite	$RCH=CH_2$	1643 /
Disubstituite asimetric	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	1653
Disubstituite simetric (<u>trans</u>)	$\begin{array}{c} R_1 \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad R_2 \end{array}$	1673
Disubstituite simetric (<u>cis</u>)	$\begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	1657
Trisubstituite	$\begin{array}{c} R_1 \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_2 \quad R_3 \end{array}$	1674
Tetrasubstituite	$\begin{array}{c} R_1 \quad R_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_2 \quad R_4 \end{array}$	—

¹ R=alchil.

În general, în alchenele simple frecvența $\nu_{C=C}$ este cuprinsă între 1640 și 1680 cm^{-1} [122,123]. Poziția și intensitatea benzii de absorbție variază, în aceste limite, cu natura, modul și gradul de substituție la atomii de carbon

ai dublei legături $C=C$. Valorile medii pentru diferitele tipuri de alchene sînt redată în tabela III.21.

Frecvența $\nu_{C=C}$ în etilenele monosubstituite cu grupe alchil este situată la limita inferioară a intervalului; benzile corespunzătoare apar la aproximativ 1643 cm^{-1} și sînt de intensitate medie (v. tabela III.22). Mărirea numărului de grupe alchil provoacă deplasarea benzii de absorbție spre frecvențe mai înalte; etilenele disubstituite asimetric absorb între circa 1640 și 1660 cm^{-1} (v. tabela III.23). Izomerii *cis* ai etilenelor simetric disubstituite prezintă o bandă de absorbție $\nu_{C=C}$ la 1657 cm^{-1} . În izomerii *trans*, mai simetrici, frecvența crește, dar scăderea intensității (v. mai sus) face ca banda să fie greu observată în cele mai multe cazuri.

Lungirea catenei alchil în $R_1CH=CHR_2$ provoacă o scădere neînsemnată (circa 5 cm^{-1}) a frecvenței (v. tabela III.24). Prezența unei grupe *terț*-butil duce însă la o scădere pronunțată a frecvenței $\nu_{C=C}$. Astfel di-*terț*-butil-etilena simetrică $(CH_3)_3CHC=CHC(CH_3)_3$ absoarbe la 1631 cm^{-1} . Efectul datorit grupei *terț*-butil se observă și la 2,3,3-trimetil-butenă-1, $(CH_3)_3C-C(CH_3)=CH_2$, care absoarbe la 1639 cm^{-1} (v. tabela III.23). Se presupune că la această deplasare contribuie, în oarecare măsură, factorul steric [121]. În tabelele III.24 și III.25 sînt redată frecvențele $\nu_{C=C}$ în cîteva alchene di-, tri- și tetrasubstituite.

Tabela III.22

Frecvența $\nu_{C=C}$ în etilene monosubstituite $RCH=CH_2$ [121]

Alchena	R	Frecvența cm^{-1}
Propenă	CH_3	1647
Butenă-1	CH_2-CH_3	1645
Pentenă-1	$CH_2-CH_2-CH_3$	1647
Hexenă-1	$(CH_2)_3CH_3$	1642
3-Metil-butenă-1	$CH(CH_3)_2$	1644
3,3-Dimetil-butenă-1	$C(CH_3)_3$	1645

Tabela III.23

Frecvența $\nu_{C=C}$ în etilene disubstituite asimetric [121]

$R_1R_2C=CH_2$			
Alchena	R_1	R_2	Frecvența cm^{-1}
Izobutenă	CH_3	CH_3	1661
2-Metil-butenă-1	CH_3	C_2H_5	1652
2-Metil-pentenă-1	CH_3	$n-C_3H_7$	1653
2-Metil-heptenă-1	CH_3	$n-C_5H_{11}$	1656
2-Etil-butenă-1	C_2H_5	C_2H_5	1647
2,3,3-Trimetil-butenă-1	CH_3	$C(CH_3)_3$	1639

Așa cum s-a arătat, intensitatea benzii $\nu_{C=C}$ este în general slabă și scade pe măsură ce simetria moleculei crește. Intensitatea maximă se înregistrează în cazul alchenelor cu dublă legătură marginală, vinil. Cu cît dubla legătură este situată mai spre centrul catenei, cu atît intensitatea benzii este mai slabă. În alchene disubstituite simetric, izomerul *cis* are coeficientul de extincție de aproximativ cinci ori mai mare decît izomerul *trans*.

b. Vibrații de valență $=C-H$. Vibrațiile de valență ale atomilor de hidrogen direct atașați la dubla legătură dau loc celor mai caracteristice ab-

Tabela III.24

Freevența $\nu_{C=C}$ în etilene disubstituite simetric $R_1CH=CHR_2$ [121]

Alchena	R_1	R_2	Freevența cm^{-1}	
			<i>cis</i>	<i>trans</i>
Butenă-2	CH_3	CH_3	1661	—
Pentenă-2	CH_3	C_2H_5	1658	—
Hexenă-2	CH_3	$n-C_3H_7$	1657	(1670)
Hexenă-3	C_2H_5	C_2H_5	1656	—
Heptenă-3	C_2H_5	$n-C_3H_7$	1656	—
Octenă-4	$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	1650	(1670)
2,2,5,5-Tetrametil-hexenă-3	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	1631	—

sorbții în spectrul infraroșu al alchenelor. Benzile corespunzătoare apar între 3000 și 3100 cm^{-1} . (v. p. 187). Mărirea frecvenței vibrației C—H din alchene față de hidrocarburile saturate se datorește hibridizării sp^2 a atomului de carbon din alchene, care provoacă creșterea proporției de componentă s în legătura C—H. Constanta de forță a acestor legături este mărită față de a legăturii C—H din alcani (în care atomii de carbon au hibridizare sp^3).

Tabela III.25

Freevența $\nu_{C=C}$ în etilene tri- și tetrasubstituite [121]

Alchena	Formula	Freevența cm^{-1}
2-Metil-butenă-2	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH-CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	1681
2-Metil-pentenă-2	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CHCH_2CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	1675
<i>cis</i> -3-Metil-pentenă-2	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad CH_2-CH_3 \end{array}$	1675
<i>trans</i> -3-Metil-pentenă-2	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad CH_2CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad CH_3 \end{array}$	—
2,2,4-Trimetil-pentenă-3	$(CH_3)_3C-CH=C(CH_3)_2$	1664

Etilena are patru vibrații de valență între 2990 și 3166 cm^{-1} (v. tabela III.20).

Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din etilenă cu grupe alchil, vibrația de frecvență joasă din spectrul etilenei este de multe ori mascată de vibrația

legăturilor C—H din partea saturată a moleculei. De aceea, alchenele se caracterizează de obicei prin absorbțiile care au loc peste 3000 cm^{-1} .

Poziția benzii de absorbție a acestei vibrații este influențată de modul de substituție la dubla legătură C=C. Pe baza poziției și numărului de benzi din această regiune se poate face o distincție între diferitele tipuri de alchene (v. tabela III.26). În intervalul dat, alchenele cu dubla legătură marginală (compusi vinilici) au frecvențele cele mai înalte. Etilenele mono- și disubstituite asimetric au o bandă între 3075 și 3090 cm^{-1} , cu coeficientul de extincție $25\text{--}35$. Spre deosebire de etilenele disubstituite asimetric, etilenele mono-substituite mai au și o a doua bandă în această regiune, la $3012\text{--}3025\text{ cm}^{-1}$. Această bandă a fost atribuită vibrației atomului de hidrogen din poziția 2 ($^2\text{CH}=\text{CH}_2$), în timp ce banda cu frecvență înaltă se atribuie vibrației celor doi atomi de hidrogen marginali din grupa $=\text{CH}_2$. Etilenele disubstituite simetric, care au dubla legătură în interiorul catenei, $\text{RCH}=\text{CHR}$, prezintă o singură bandă de frecvență joasă, la $3012\text{--}3025\text{ cm}^{-1}$, al cărei coeficient de extincție $\epsilon=30\text{--}40$. La unele hidrocarburi cu molecule mari, banda de frecvență joasă poate fi acoperită de alte absorbții. Se observă că dintre cei doi izomeri geometrici posibili, izomerul *trans* are frecvența puțin mai înaltă decât izomerul *cis*.

În etilenele trisubstituite, banda $\nu\text{C—H}$ este foarte slabă și greu de identificat; etilenele tetrasubstituite care nu au atomi de hidrogen la dubla legătură nu absorb în această regiune.

Tabela III.26

 Frecvențe νCH în alchene

Alchena	Formula	Frecvența cm^{-1}
Propenă	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3081, 3012
Butenă-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3086
Pentenă-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3075
Izobutenă	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	3086
3,3-Dimetil-butenă-1	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3095
Butenă-2 (<i>cis</i>)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	3030
Butenă-2 (<i>trans</i>)		3021
Pentenă-2 (<i>cis</i>)		3018
Pentenă-2 (<i>trans</i>)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	3027

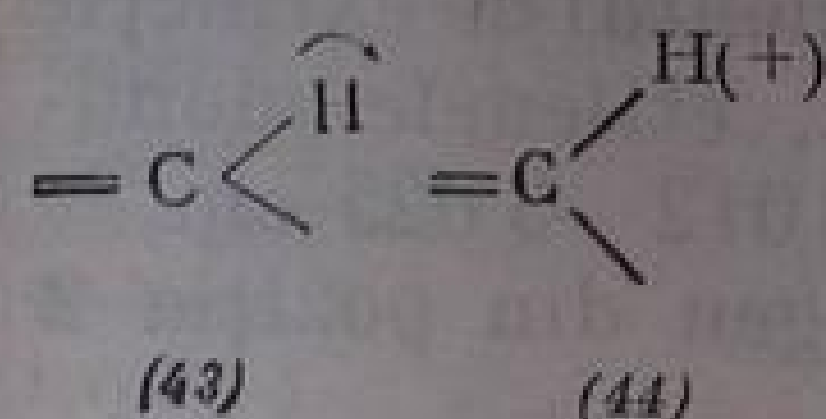
În general, poziția benzii $\nu(=\text{CH})$ în spectrele infraroșii ale alchenelor este influențată de efectul inductiv și de conjugare al substituenților din vecinătate (v. Diene, Compusi α , β -nesaturați, Compusi carbonilici, carboxilici, halogenați etc.).

La interpretarea spectrelor infraroșii ale alchenelor trebuie să se țină seamă de faptul că în regiunea $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ mai pot să apară și benzi datorite vibrațiilor de valență CH din compusi aromatici, compusi cu inel ciclopropanic sau compusi polihalogenați cu mai mulți atomi de halogen legați la același atom de carbon (v. acolo). Ca în marea majoritate a cazurilor, atribuirea unei benzi în regiunea vibrațiilor de valență trebuie să fie confirmată de prezența

unor benzi caracteristice în alte regiuni spectrale (de deformare în plan sau în afara planului etc.).

c. **Vibrații de deformare =C—H.** Vibrațiile de deformare ale legăturii nesaturate C—H au fost mult studiate [124—127]. În etilenă, din cele 12 moduri normale de vibrație, șapte sînt datorite deformăției legăturilor =C—H (v. p. 235). La termenii superiori ai seriei, numărul și poziția benzilor depind de modul și gradul de substituție la dubla legătură.

În fiecare legătură C—H de la un atom de carbon dublu legat este posibilă o vibrație de deformație în planul dublei legături (legănare în plan) (43) și o deformație în afara acestui plan (perpendicular pe planul dublei legături) (44):



1. Vibrațiile de deformare în plan. Acestui mod de vibrație, relativ puțin studiat, i se atribuie o regiune spectrală largă între 800 și 1450 cm^{-1} [124—127]. Din considerente de simetrie, banda respectivă este foarte slabă sau, uneori, nu apare de loc. Identificarea este dificilă, deoarece absorbția are loc în regiunea vibrațiilor de valență C—C și de deformare C—H saturat. Atribuirea ei trebuie să fie susținută de benzi din regiunea vibrațiilor de valență =C—H (3000—3100 cm^{-1}) și C=C (1600 cm^{-1}), și a vibrației de deformare =C—H în afara planului (900—1000 cm^{-1}), mult mai caracteristică.

Etilene monosubstituite $\text{RCH}=\text{CH}_2$. Cele două tipuri de legături C—H din grupa vinil au două frecvențe de deformare în plan, active atât în infraroșu cît și în Raman, între 1410—1420 cm^{-1} și 1290—1300 cm^{-1} (v. tabela III.27). Banda cu frecvență mai înaltă se atribuie vibrației grupei =CH₂, deoarece ea apare și în etilene disubstituite asimetric. Banda cu frecvență

Tabela III.2

Frecvența vibrațiilor de deformare în plan a legăturilor CH din 1-alcene [127]

Alchena	Deformație =CH ₂ , cm ⁻¹	Deformație —CH=, cm ⁻¹
Propenă	1416	(1302)
Butenă-1	1420	1297
Pentenă-1	1420	(1300)
Hexenă	1416	1297

Observație. Valorile din paranteze sînt nesigure.

mai joasă se atribuie vibrației celeilalte legături CH din grupa vinil; ea apare la aproximativ aceeași frecvență și în *cis*-etene disubstituite simetric. În propenă, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, cele două benzi au frecvențe de 1416 și 1302 cm^{-1} . În spectrele compușilor din această serie, banda de la 1410—1420 cm^{-1} este mai intensă și are poziții relativ constante; ea poate fi utilizată în scop analitic. Banda de la aproximativ 1300 cm^{-1} , mai puțin intensă, are poziții variabile [127].

Etilenele disubstituite asimetric $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Acești compuși au o singură bandă de deformare în plan, între 1410 și 1420 cm^{-1} (în izobutenă la 1420 cm^{-1}).

Etilenele disubstituite simetric $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$. Teoretic, vibrația de deformare în plan a legăturii CH din *trans*-etilenele disubstituite simetric este interzisă în infraroșu. Uneori apare o bandă de intensitate slabă, la 1290—1300 cm^{-1} . În izomerii *cis* se atribuie acestei vibrații o bandă

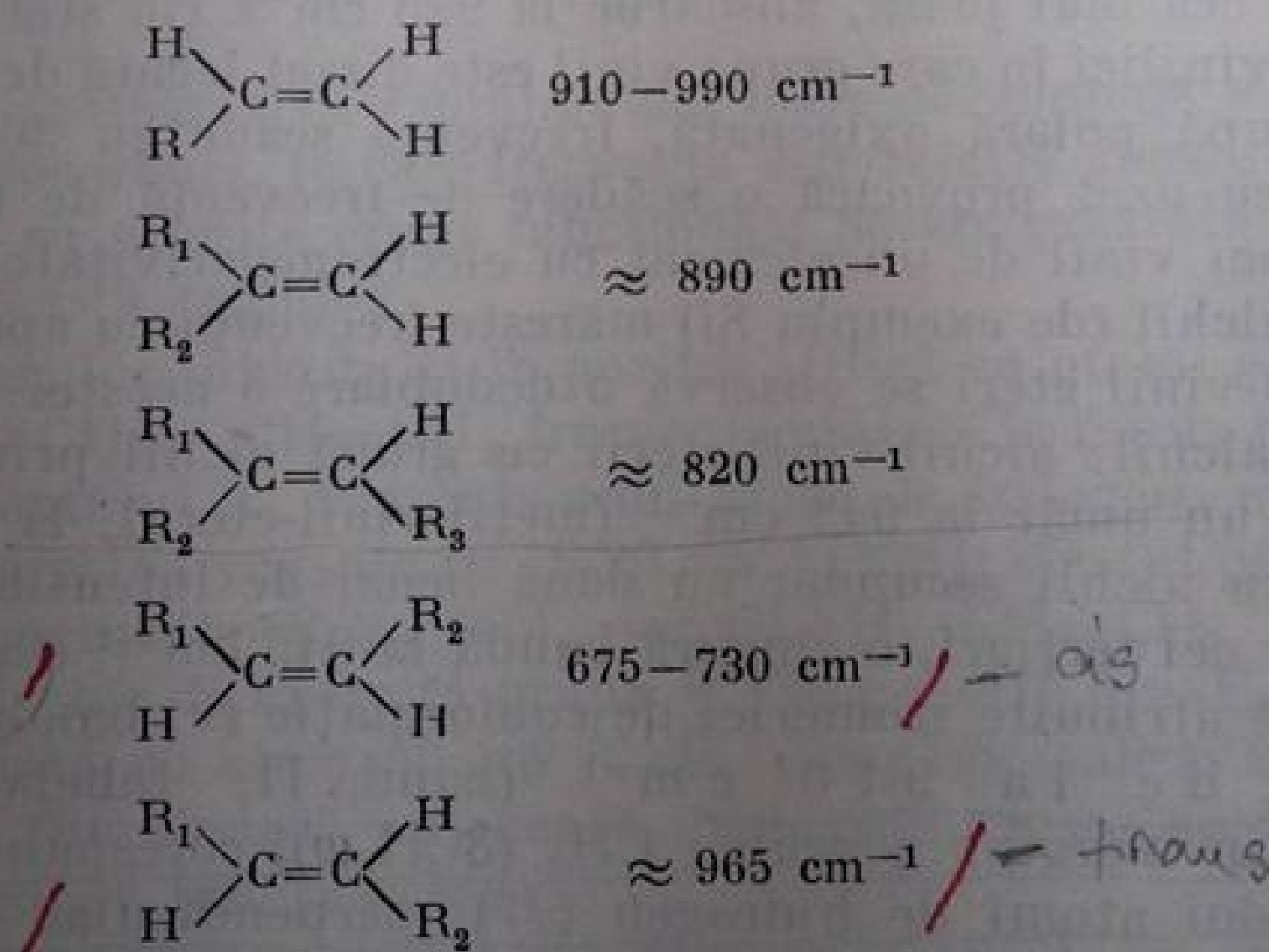
de intensitate medie, la aproximativ 1405 cm^{-1} (în 2-butenă și 2-pentenă, la 1406 cm^{-1} , iar în 2-hexenă, la 1408 cm^{-1}). În Raman banda apare la $1255\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$.

Etilenele trisubstituite. Acești compuși au un singur atom de hidrogen la dubla legătură $\text{C}=\text{C}$; avînd o intensitate foarte slabă în infraroșu, banda de deformare în plan a legăturii $=\text{CH}$ corespunzătoare este în cele mai multe cazuri nedecelabilă.

2. Vibrațiile de deformare CH în afara planului. Vibrațiile de deformare CH în afara planului dau loc unora din cele mai caracteristice absorbții în spectrele infraroșii ale alchenelor [124—127]. Benzile respective pot servi la determinarea numărului și poziției atomilor de hidrogen legați la dubla legătură $\text{C}=\text{C}$, constituind elemente importante în precizarea modului și gradului de substituție al dublei legături. *vezi figura III 35*

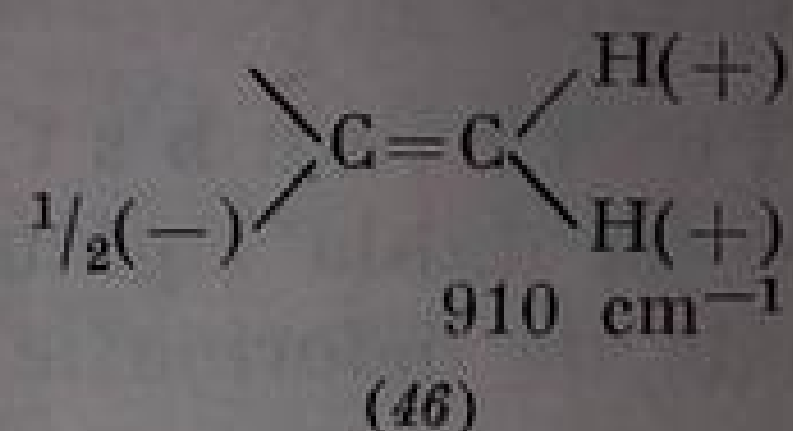
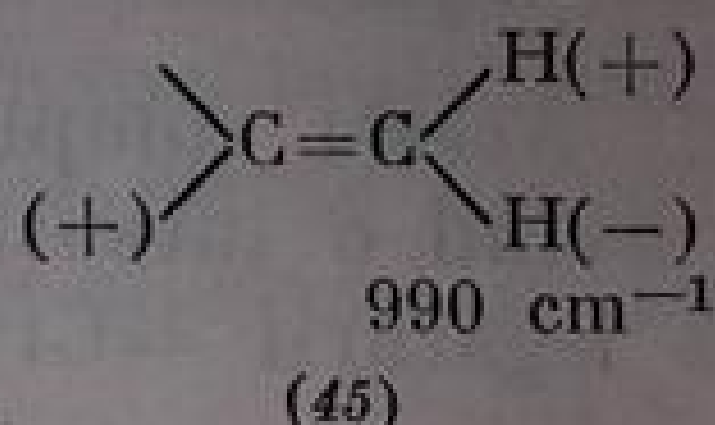
În etilenă, absorbția are loc la 949 cm^{-1} , iar în etilenele substituite, între 600 și 1100 cm^{-1} . Coeficientul de extincție al acestei benzi ($50\text{--}150$ unități) poate fi de două-trei ori mai mare decît cel corespunzător modurilor de deformare similare ale legăturilor CH din alcani (circa 50 unități). Poziția benzii variază apreciabil în raport cu modificările structurale în vecinătatea legăturii; ea este dependentă de natura și de numărul substituenților.

În hidrocarburile nesaturate în care substituentul legat de dubla legătură este un atom de carbon nepolar dintr-o grupă alchil, vibrațiile de deformare CH în afara planului apar în următoarele regiuni [125, 126]:



Etilenele monosubstituite $\text{RCH}=\text{CH}_2$. Grupa vinil prezintă două benzi de absorbție datorită vibrațiilor de deformare în afara planului ale legăturilor CH: una la aproximativ 990 cm^{-1} (banda I din tabela III.28) și alta la circa 910 cm^{-1} (banda II). Atribuirea acestor benzi a constituit obiectul multor discuții [125—127]. Banda de frecvență înaltă de la 990 cm^{-1} a fost atribuită vibrației de deformare a legăturii $=\text{CH}=\text{}$ de la atomul de carbon din poziția 2, iar banda de la 910 cm^{-1} a fost atribuită vibrației de deformare a grupei $=\text{CH}_2$. Într-o altă interpretare [126], bazată pe analogia

cu vibrațiile bromurii de vinil, benzile de la 990 și 910 cm^{-1} sînt considerate ca moduri de vibrație mai complexe,



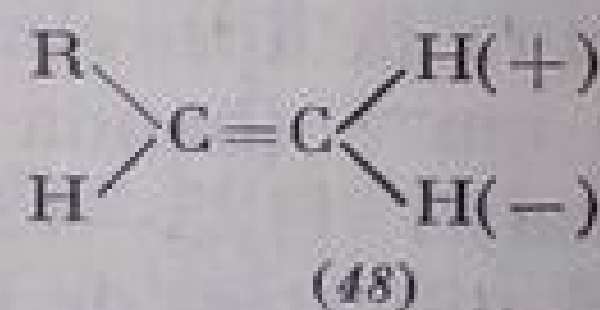
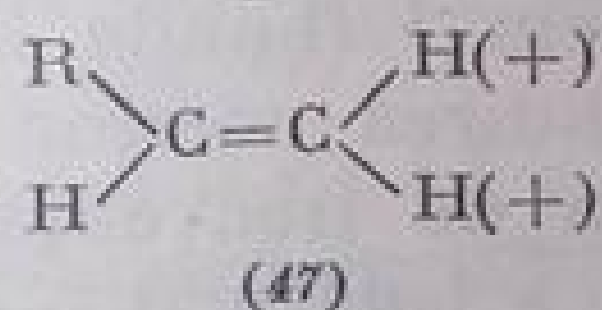
Astfel frecvența, de 990 cm^{-1} este atribuită unei vibrații similare cu deformația din *trans*-etilenele disubstituie în care are loc și o torsionare a legăturii $\text{C}=\text{C}$ (45). Frecvența mai joasă (910 cm^{-1}) este atribuită unei legănări în afara planului (wagging) a grupei $=\text{CH}_2$ (46). O bandă similară apare și în spectrele compușilor cu grupă viniliden.

Poziția benzii de la circa 990 cm^{-1} variază cu natura substituentului R (v. tabela III.28). În hidrocarburi ($\text{R}=\text{alchil}$), frecvența este cuprinsă între 985 și 1000 cm^{-1} ; ea atinge limita superioară în compușii cu radicali alchil ramificați în poziția α . De exemplu, *tert*-butil-etilena (3,3-dimetil-butena-1) absoarbe la 1000 cm^{-1} . În seria omoloagă a alchenelor liniare cu dublă legătură marginală, variația frecvenței acestei benzi nu depășește $\pm 3\text{ cm}^{-1}$.

Frecvența descrește în compușii în care grupa vinil este direct legată de un atom sau de o grupă de atomi electronegativă. Efectul cel mai pronunțat se observă la halogenurile de vinil în care frecvența scade cu $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ față de hidrocarburi. Bromura de vinil absoarbe la 936 cm^{-1} , iar fluorura de vinil, cu frecvența cea mai joasă, absoarbe la 925 cm^{-1} (în stare de vapori) [126]. În compușii vinilici în care grupa vinil este direct legată de un atom de oxigen sau de o grupă polară oxigenată, frecvența scade cu $30\text{-}50\text{ cm}^{-1}$. Grupele funcționale cu azot provoacă o scădere de frecvență de numai $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$. Legarea grupei vinil de un element cu electronegativitate Pauling mai joasă decît grupa alchil (de exemplu Si) mărește frecvența cu aproximativ 20 cm^{-1} .

În alchil-vinil eteri se observă o dedublare a acestei benzi în funcție de felul grupei alchil; alchil-vinil-eterii cu grupă alchil primar au o bandă la 960 cm^{-1} cu un umăr la 943 cm^{-1} (metil-vinil-eterul, la 960 cm^{-1}). Alchil-vinil-eterii cu alchil secundar au două benzi de intensitate egală la 961 și 944 cm^{-1} , iar cei terțiari, o singură bandă la 945 cm^{-1} (tabela III.29). Dedublările au fost atribuite izomeriei de conformație (v. banda II).

Bandă de la 910 cm^{-1} (banda II, tabela III.28), atribuită vibrației de tip wagging a grupei CH_2 (δCH_2w), corespunde unei legănări în fază a celor doi atomi de hidrogen (47), perpendicular pe planul legăturii $\text{C}=\text{CH}_2$ (planul figurii) [126]. Vibrația este considerată identică cu cea din etilenele disubstituie asimetric. Un alt mod de vibrație, în contrafază (48), nu duce la variații de dipolmoment, deci nu este activă în infraroșu:



Comportarea vibrației de deformație în fază a legăturii $=\text{CH}_2$ în funcție de natura substituenților este mai complexă.

Tabela III.28

 Vibrații de deformatii în afara planului în etilene monosubstituite $H_2C=CH-R$ [126]

Substituentul R	Banda I 990 cm^{-1}	Banda II 910 cm^{-1}	Armonica	Substituentul R	Banda I 990 cm^{-1}	Banda II 910 cm^{-1}	Armonica
Alchil	985— 1000	905— 912	1820— 1830	OCH_3	960	813	—
$CH_2-C_6H_5$	989— 995	912— 915	1840	CH_2-Cl	983	929	1861
Aril	989	906	1815	CH_2-Br	981	924	1850
$CH=C_6H_5$	1011	907	1819	$CHCl_2$	975	937	1883
$C=CH$	972	925	1850	CF_3	979	965	1927
J	943	905	—	CH_2OH	987	915	1845
Br	936	898	1803	CHO	984	963	1941
Cl	938	894	1799	COOR	982	961	1928
F	925	863	—	COOH	982	970	1952
				$C\equiv N$	960	960	1920

În hidrocarburi, în care grupa vinil este legată de un atom de carbon nepolar, banda apare la 905-912 cm^{-1} [126], indiferent dacă atomul de carbon este saturat sau nesaturat. Se observă abateri la unii compuși ai stirenului, care în poziția *orto* au substituenți voluminoși; de exemplu 2- sau 2,6-diclor-stirenul absoarbe la 930 cm^{-1} . Această deplasare a fost atribuită unor efecte sterice [126], deoarece efectul de conjugare în *p*-clor-stiren acționează în sens invers, printr-o mică deplasare a benzii spre frecvențe mai joase. O slabă scădere a frecvenței se observă la conjugarea grupei vinil cu legături $C=C$ sau $C\equiv C$.

Din cercetarea comparativă a unui număr mare de compuși vinilici rezultă că, în afară de hidrocarburi, în care frecvența este relativ constantă, compușii vinilici substituiți cu diferite grupe funcționale polare prezintă variații mari de frecvență în această regiune.

În cazul compușilor substituiți în poziție alilică cu atomi electronegativi sau grupe polare $R-CHX-CH=CH_2$, frecvența variază în limite largi în funcție de natura substituentului X. Prezența unui atom de halogen, electronegativ, în poziția alilică mărește frecvența cu 15-20 cm^{-1} [126]; efectul pare a fi aditiv. Clorura de alil absoarbe la 929 cm^{-1} , iar $Cl_2CH-CH=CH_2$, la 937 cm^{-1} . Efectul cel mai puternic îl exercită grupa trifluor-metil din $F_3C-CH=CH_2$, care mărește frecvența cu circa 50 cm^{-1} . În compușii substituiți în poziția alilică cu o grupă funcțională oxigenată, frecvența crește cu 5—25 cm^{-1} în funcție de felul grupei funcționale.

În compușii vinilici în care de grupa vinil este legat direct un atom sau o grupă de atomi electronegativă, frecvența scade cu 10—15 cm^{-1} . O grupă electropozitivă face ca frecvența să crească cu 50-60 cm^{-1} . Grupele $C=O$, $C\equiv N$, SO_2 sau NH_2 măresc frecvența cu 45-60 cm^{-1} [126, 128].

Eterii vinilici (tabela III.29) $R-O-CH=CH_2$ au frecvența cea mai joasă (813-825 cm^{-1}). Metil-vinil-eterul are o singură bandă la 813 cm^{-1} iar, *terț*-alchil-vinil-eterii, la 825 cm^{-1} . Eterii vinilici, în care R este un alchil primar, au două benzi de absorbție atribuite acestei vibrații: una mai intensă la aproximativ 813 și una de intensitate mai slabă, la 825 cm^{-1} . Eterii vinilici

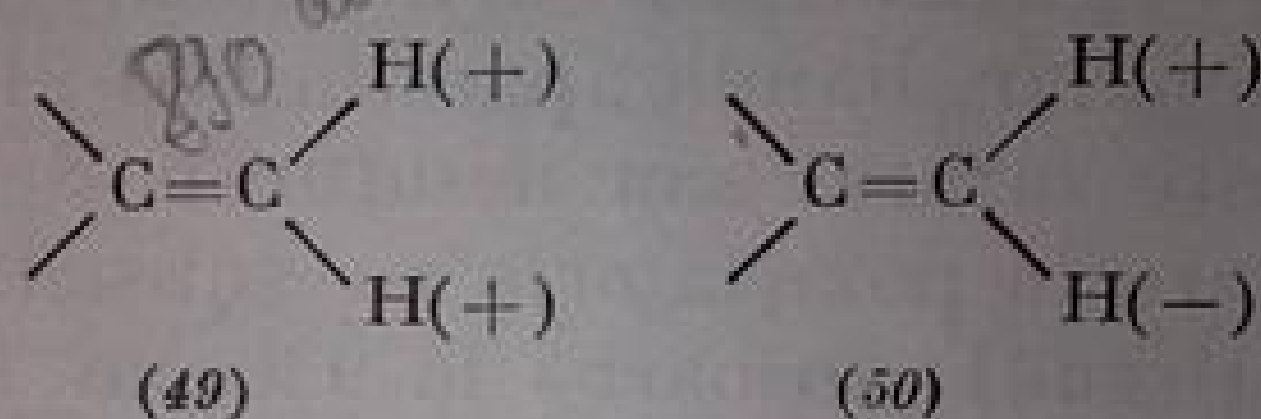
în care R este un alchil secundar au de asemenea două benzi în aceleași poziții, dar de intensități egale. Dedublările se datoresc izomerilor de conformație [126, 128].

Prima armonică a vibrației de legănare în fază, în afara planului, a grupei $=CH_2$ dă loc la o absorbție intensă între 1800 și 1940 cm^{-1} . Identificarea acestei armonice, în cazul în care nu coincide cu alte fundamentale sau armonice intense, constituie o dovadă sigură pentru atribuirea acestui mod de vibrație; lipsa acestei armonice confirmă cu siguranță absența grupei vinil.

Etilenele disubstituite asimetric $R_1R_2C=CH_2$. Aceste alchene au o bandă de deformație CH în afara planului în jurul poziției 890 cm^{-1} . Absorbția este datorită vibrației de legănare în fază, în afara planului (49) a grupei $=CH_2$:

Tabela III.29
Frecvențe de deformație CH în afara planului în alchil-vinil-eteri [126]

Alchil-vinil-eterul	Banda I cm^{-1}	Banda II cm^{-1}
$CH_3-O-CH=CH_2$	960	813
$RCH_2-O-CH=CH_2$	960	813, 825
$R_2CH-O-CH=CH_2$	961, 944	810, 823
$R_3C-O-CH=CH_2$	945	825



Vibrația în contrafază (50) este inactivă în infraroșu. Efectele electronice ale substituenților asupra acestui mod de vibrație sînt similare cu cele descrise la grupa vinil. În acest caz apare, de asemenea în regiunea 1785-1790 cm^{-1} , banda caracteristică a armonice. În tabela III. 30 se redau frecvențele vibrației de deformație în afara planului a grupei $=CH_2$ într-o serie de compuși rezultați teoretic prin disubstituția asimetrică a etilenei.

În compușii în care cei doi substituenți sînt grupe nepolare, deci radicali hidrocarbonați, frecvența este cuprinsă între 885 și 890 cm^{-1} . Atomii de halogen sau grupele electronegative în poziția α față de grupa vinil (poziția alilică) măresc frecvența cu 5-25 cm^{-1} față de hidrocarburile corespunzătoare. Dacă, însă, atomul de halogen este direct legat de grupa viniliden, frecvența de deformație $=CH_2$ scade cu circa 10 cm^{-1} . Doi atomi de clor scad frecvența cu circa 20 cm^{-1} , doi atomi de brom cu 10 cm^{-1} , în timp ce doi atomi de fluor provoacă o scădere considerabilă de 80 cm^{-1} . Efectul exercitat de halogenul din poziția α (alilic) și halogenul vinilic legat direct de atomul de carbon al legăturii duble par să se compenseze în $F_3C-CBr=CH_2$ în care frecvența crește numai cu circa 40 cm^{-1} .

Grupa $C=O$ are același efect ca și grupa vinil și duce la o mărire a frecvenței cu circa 40 cm^{-1} față de hidrocarburi. În esteri, frecvența crește cu circa 50 cm^{-1} , iar în acizi, cu circa 55 cm^{-1} [126].

Etilenele disubstituite simetric. Banda de absorbție corespunzătoare vibrației de deformație în afara planului a celor doi atomi de hidrogen din etilenele disubstituite simetric folosește în mod curent la deosebirea izomerilor *cis* de izomerii *trans* ai acestor compuși. În formele *trans* (51) ale hidrocarburilor (R =alchil), absorbția este intensă și are loc

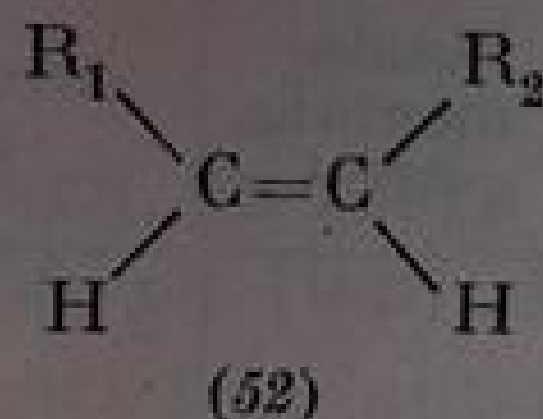
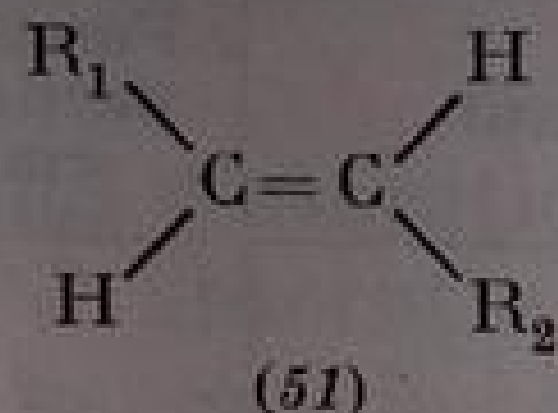
Tabela III.30

Vibrația de deformare în afara planului a grupei $=CH_2$ în alchene $R_1R_2C=CH_2$ [126]

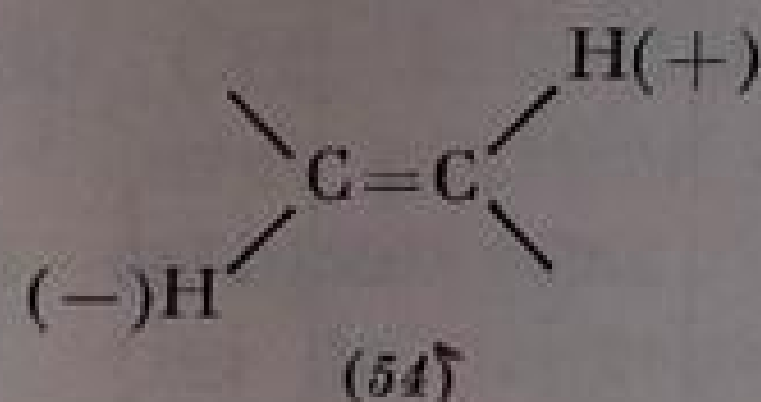
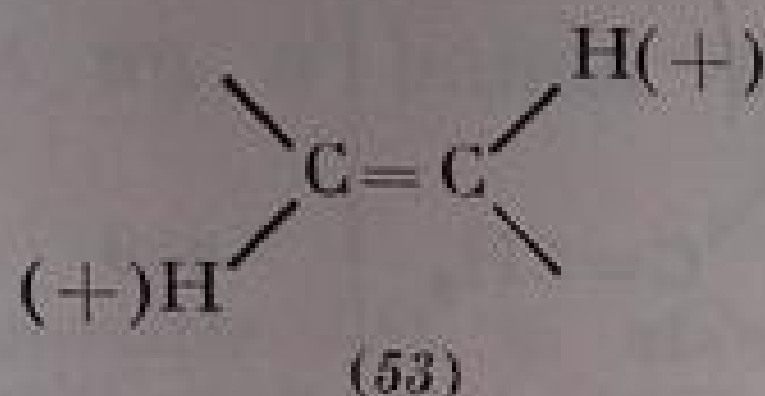
Compusul	Funda- mentala, cm ⁻¹	Armonica, cm ⁻¹	Compusul	Funda- mentala, cm ⁻¹	Armonica, cm ⁻¹
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ R \end{array}$	885—890	1785—1795	$\begin{array}{c} Br \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ F_3C \end{array}$	929	—
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$	885—895	1785—1805	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ CH_3COO \end{array}$	869	—
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ ClCH_2 \end{array}$	902	1820	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ CH_3O \end{array}$	795	1600
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ Cl \end{array}$	875	1765	$\begin{array}{c} C_2H_5O \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ C_2H_5O \end{array}$	711	—
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ Cl \end{array}$	877	1768	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ ROOC \end{array}$	939	1882
$\begin{array}{c} Cl \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ Cl \end{array}$	867	1744	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ HOOC \end{array}$	947	1905
$\begin{array}{c} Br \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ Br \end{array}$	877	1765	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ RCO \end{array}$	930	1865
$\begin{array}{c} F \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ F \end{array}$	804	1613 vapori	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ NC \end{array}$	930	1878
$\begin{array}{c} Br \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ BrCH_2 \end{array}$	896	1802	$\begin{array}{c} NC \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ NC \end{array}$	985	1970

Observație. R = alchil.

la circa 970 cm^{-1} ; în formele *cis* (52) banda este foarte slabă sau absentă [125, 126, 129-131]:



I z o m e r i i t r a n s . Dintre cele două moduri de vibrație posibile în configurația *trans*:



numai primul este activ în infraroșu. Acest mod de vibrație presupune o torsionare corespunzătoare a legăturii $\text{C}=\text{C}$ și produce o absorbție intensă între 965 și 990 cm^{-1} [126].

Frecvența vibrației variază foarte puțin cu lungimea catenei radicalului hidrocarbonat R, legat de dubla legătură. Intensitatea benzii variază însă invers cu masa moleculară a radicalului R. Nefiind influențată de natura substituenților, această bandă se folosește la confirmarea structurii *trans*-alchenice. Lipsa ei din spectru este un indiciu sigur împotriva unei configurații *trans*. Deoarece banda apare într-o regiune aglomerată, atribuirea necesită o confirmare în celelalte regiuni caracteristice alchenelor ($=\text{CH}$ și $\text{C}=\text{C}$). Banda folosește și în determinări cantitative; intensitatea ei în *trans*-alchene este de circa 145 unități. Este important de menționat că măsurarea intensității (aditive) poate folosi la stabilirea proporției de duble legături în catene [a

fost utilizată în acest fel la stabilirea gradului de nesaturare în acizi (v. acolo), terpenoide, carotinoide etc. sau pentru a urmări mersul reacțiilor de polimerizare a stirenului, butadienei etc].

În tabela III. 31 sînt redate frecvențele de deformație în afara planului ale legăturilor $=\text{CH}$ ale cîtorva *cis*- și *trans*-alchene, iar în tabela III. 32, ale unor *trans*-etilene disubstituite.

Tabela III.31
Frecvențe de deformație $=\text{CH}$ în afara planului la *cis*- și *trans*-alchene [126]

Alchena	Izomer <i>cis</i> cm^{-1}	Izomer <i>trans</i> cm^{-1}
Butenă-2	675	964
Pentenă-2	696	964
Hexenă-2	694	966
Hexenă-3	714	965
2,2,5,5-Tetrametil- hexenă-3	—	978

Izomerii *cis* au banda de deformație în afara planului la $675\text{--}725\text{ cm}^{-1}$ [125, 127]. Poziția acestei benzi este variabilă și atribuirea nesigură, deoarece se poate confunda ușor cu alte absorbții din această regiune.

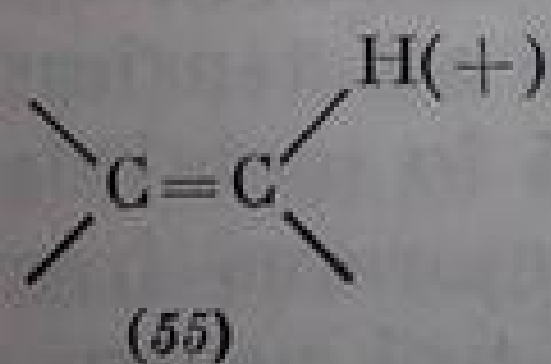
E t i l e n e l e t r i s u b s t i t u i t e $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$. Vibrația de deformație în afara planului la singurul atom de hidrogen de la dubla legătură

Tabela III.32

Frecvența de deformare în afara planului în etilene disubstituite (*trans*) [126)]

Formula	Frecvența cm ⁻¹	Formula	Frecvența cm ⁻¹
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	962—966	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{H} \end{array}$	896
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	959	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	966
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	958	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	968
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	964—967	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	972 (umăr 983)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	931	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CHO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	972
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	892	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ROOC} \quad \text{H} \end{array}$	976

a etilenelor trisubstituite este o legănare deasupra și dedesubtul planului legăturii (55):



La hidrocarburi, vibrația are frecvența cuprinsă între 800 și 840 cm⁻¹ [121]. Specificitatea acestei vibrații este mai mică decât în cazurile precedente. Banda corespunzătoare poate folosi la deosebirea alchenelor trisubstituite, R₁R₂C=CHR₃ de alchenele tetrasubstituite R₁R₂C=CR₃R₄, cum și la unele dozări în amestec [132, 133].

Armonica acestei benzi (800—840 cm⁻¹) apare la 1600—1680 cm⁻¹ [126, 127].

Poziția benzii variază foarte mult cu natura substituenților atunci când R nu este un rest hidrocarbonat. Substituenții polari provoacă modificări mai pronunțate decât în etenele mono- și disubstituite.

3. *Alte vibrații ale alchenelor.* Etilenele tetrasubstituite R₁R₂C=CR₃R₄, în care unul din substituenți este o grupă CH₃, au o bandă la 1155 cm⁻¹ atribuită

unității CH₃—C= [133].

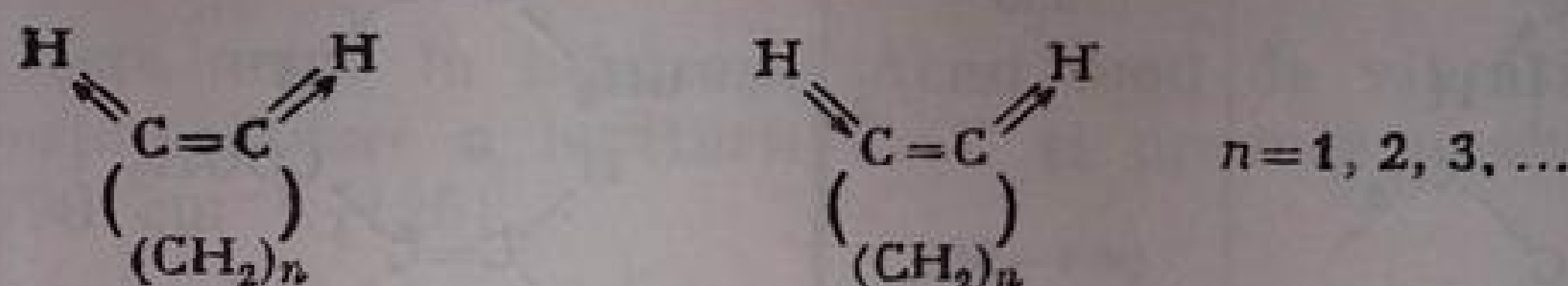
Vibrația grupelor CH_2 și CH_3 din partea saturată a moleculei este influențată numai dacă se află în imediata vecinătate a dublei legături. Efectul constă într-o scădere a frecvențelor de deformare a acestor grupe. Astfel, pe benzile δCH_2 și δCH_3 de la $1450\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ apar inflexiuni la $1430\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$.

Banda vibrației de valență simetrică a grupei CH_3 se dedublează printr-un efect de rezonanță, dar valoarea medie rămâne 2872 cm^{-1} [134].

2. Cicloalchene

a. Alchene monociclice

Dubla legătură din cicloalchene corespunde tipului de *cis*-etilene disubstituite simetric (v. p. 236 și tabela III. 21).



Legăturile $\text{C}=\text{C}$ și $\text{C}-\text{H}$ prezintă modurile normale de vibrație ale alchenelor. Frecvențele și intensitatea absorbțiilor variază, însă, cu mărimea inelului.

a. **Vibrația de valență $\text{C}=\text{C}$.** Frecvența normală a vibrației de valență $\text{C}=\text{C}$ din *cis*-alchene este de 1650 cm^{-1} . În cicloalchene cu inele de șase, șapte și opt atomi, frecvențele sînt foarte apropiate de această valoare (v. tabela III.33). Ciclohexena absoarbe la 1649 cm^{-1} , iar *cis*-ciclooctena, la 1648 cm^{-1} [135]. La ciclopentenă frecvența scade la 1611 cm^{-1} . Este interesantă comportarea inelelor mici de trei și patru atomi: în timp ce frecvența din ciclopropenă este aproape de cea normală, 1641 cm^{-1} , la ciclobutenă scade la 1566 cm^{-1} [136]. Conform teoriilor clasice ale tensiunii în cicluri ar fi de așteptat ca frecvența cea mai mică să apară în inelul de trei atomi. În ciclobutenă apare deci o valoare „anormală”; micșorarea frecvenței se datorește scăderii constantei de forță, fapt care pledează pentru o distanță $\text{C}=\text{C}$ mai lungă decît $1,33\text{ \AA}$ în molecula ciclobutenei [136]. Fenomenul este explicabil, dat fiind

Tabela III.33
Frecvențele $\nu\text{C}=\text{C}$ și $\nu-\text{CH}$ în cicloalchene, în cm^{-1} [135]

Cicloalchena	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu-\text{CH}$		$\nu\text{C}=\text{CH}_2$ (exociclic)
		sim	asim	
Ciclopropenă	1641	3076	—	1730
Ciclobutenă	1566	3048	3126	1678
Ciclopentenă	1611	3061	—	1657 (R) ¹
Ciclohexenă	1649	3024	3067	1651 (R)
Cicloheptenă	1650	3020	3059	—
<i>cis</i> -Ciclooctenă	1648	3010	3053	—
<i>cis</i> -Butenă-2	1658	3023	—	1654

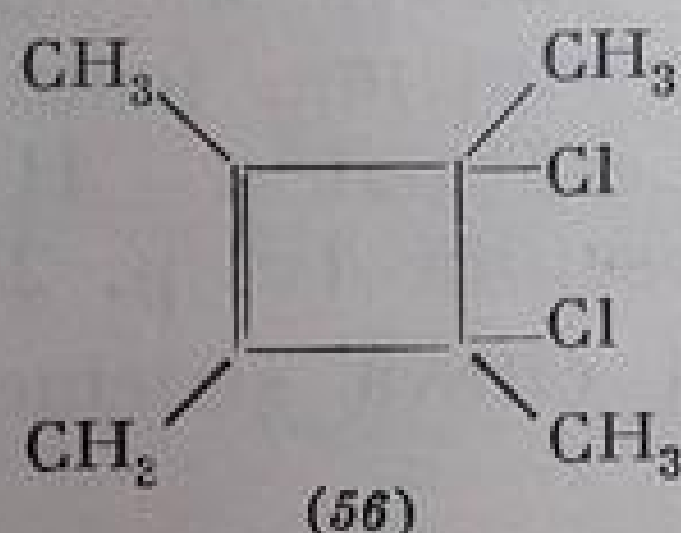
¹ (R)=activ în Raman.

caracterul special al legăturilor $C=C$, cum și interacțiunile care pot avea loc transanular. În seria cicloalcanilor, ciclobutanul are de asemenea o comportare deosebită (v.p. 222).

Este, de asemenea, interesantă variația intensității benzilor $\nu C=C$ în funcție de mărimea inelului cicloalchenic: intensitatea crește de la ciclooctenă la ciclohexenă, este aceeași în ciclohexenă și ciclopentenă și scade la ciclobutenă; la ciclopropenă revine la valoarea din ciclopentenă. Aceste observații scot în evidență încă o dată comportarea deosebită a legăturilor din ciclul de patru atomi, cum și influența slabă exercitată de modificarea unghiurilor dintre valențe.

În compușii cu inel ciclopropanic s-au observat benzi slabe la frecvențe mai înalte; astfel acidul sterculic prezintă o bandă la 1865 cm^{-1} [137] care a fost atribuită vibrației $\nu C=C$, iar 1,2-dimetil-ciclopropena absoarbe la 1898 cm^{-1} [138]. S-ar părea că grupele alchil au o influență puternică asupra vibrațiilor acestei legături.

Un efect analog se observă la metil-ciclobutene; astfel, tetrametil-3,4-diclor-ciclobutena (56) are frecvența $\nu C=C$ la 1684 cm^{-1} [139]. Aceeași frecvență se înregistrează și la dimerii *sin* și *anti* ai tetrametil-ciclobutadienei (v.p. 252).



O creștere importantă a frecvenței $\nu C=C$ se observă și la metil-cicloalchene cu inele netensionate [140]. Astfel, 1-metil-ciclopentena are frecvența dublei legături la 1658 cm^{-1} față de 1611 cm^{-1} din ciclopentenă, iar 1-metil-ciclohexena, la 1674 cm^{-1} față de 1649 cm^{-1} din ciclohexenă; 1-butil-cicloheptena absoarbe la 1673 cm^{-1} [140] și o serie de alchil-cicloheptene, în care $R=CH_3, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}$, au frecvența $\nu C=C$ de 1670 cm^{-1} [141, 142].

Pentru influența altor substituenți asupra vibrației dublei legături în cicloalchene, v. „Derivați halogenați”, „Acizi organici” etc.

b. Vibrații de valență $=C-H$. Frecvența vibrației de valență a legăturii $=C-H$ din cicloalchene crește pe măsură ce inelul cicloalchenic se micșorează. În seria ciclohexenă, ciclopentenă, ciclobutenă, frecvența crește de la 3017 cm^{-1} în ciclohexenă la 3045 cm^{-1} în ciclopentenă și 3060 cm^{-1} în ciclobutenă [140, 143]. Variația frecvenței vibrației de valență $C=C$ și $=C-H$ cu creșterea numărului de atomi de carbon din inel a folosit în multe lucrări la stabilirea mărimii inelelor cicloalchenice (un exemplu v. la p 251).

Aparatele cu rezoluție spectrală bună au permis identificarea celor două moduri de vibrație de valență $=C-H$: vibrația simetrică cu frecvență mai joasă și vibrația asimetrică cu frecvență mai înaltă. În tabela III.33 sînt redată frecvențele modurilor de vibrație $\nu(=CH)_{\text{sim}}$ și $\nu(=CH)_{\text{asim}}$ ale cicloalchenelor din seria omologă, de la ciclopropenă la ciclooctenă; pentru comparație s-au redat și frecvențele *cis*-butenei-2 [135]. Benzile de frecvență joasă, în general mai intense, au fost atribuite vibrației simetrice. Benzile vibrațiilor asimetrice

au frecvență mai înaltă și sînt foarte slabe. Ele sînt practic nedecelabile în ciclopentenă și ciclopropenă [135]. Vibrația simetrică arată o variație mai mică la modificarea numărului de atomi de carbon din ciclu; vibrația asimetrică pare să varieze mai caracteristic deși, în unele cazuri, pozițiile nu sînt precizate.

c. **Vibrații de valență CH_2 .** Frecvențele vibrațiilor de valență ale grupelor CH_2 din cicloalchene sînt comparabile cu ale celor din compuși alifatici [144]. Ciclohexena absoarbe la 2851 și 2927 cm^{-1} , iar ciclopentena, la 2853 și 2959 cm^{-1} .

d. **Vibrații de deformare CH_2 .** Compuși cicloalchenici prezintă absorbții corespunzătoare vibrațiilor δCH_2 la frecvențe mai joase decît catenele polimetilenice normale [145, 146]. Astfel, în ciclohexenă apare o singură bandă la 1450 cm^{-1} . În *cis*-ciclooctenă și *cis*-ciclodecenă apar două benzi, la 1465 cm^{-1} și 1450 cm^{-1} . În *trans*-ciclooctenă și *trans*-ciclodecenă apare numai banda de la 1450 cm^{-1} [145].

250

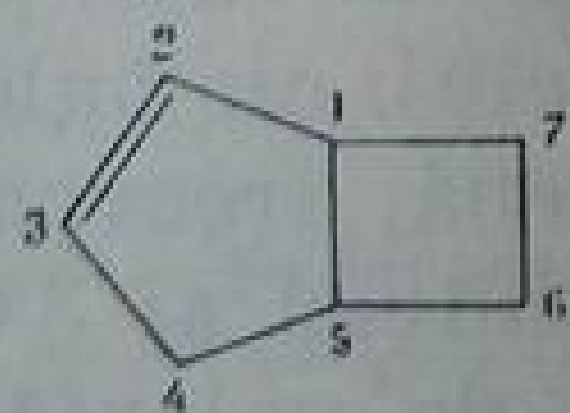
b. Alchene bi- și policiclice

În general, frecvențele de vibrație ale legăturilor $\text{C}=\text{C}$ și $=\text{C}-\text{H}$ din alchenele biciclice și policiclice sînt mai joase cu $10-40 \text{ cm}^{-1}$ decît cele din alchenele monociclice [135]. Legăturile $\text{C}-\text{H}$ de la capetele de punte tensionate au o comportare deosebită (v. p. 231).

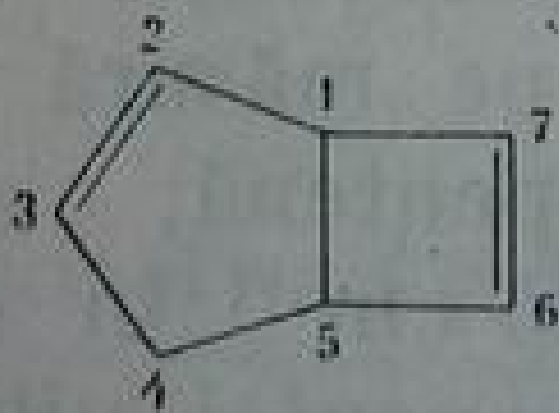
În continuare se prezintă cîteva sisteme bi- și policiclice nesaturate caracteristice.

B i c i c l o-[3,2,0]-h e p t e n a-2 (57) are frecvența dublei legături la 1605 cm^{-1} , apropiată de valoarea din ciclopentenă (1611 cm^{-1}) [147].

B i c i c l o-[3,2,0]-h e p t a d i e n a-2,6 (58) prezintă două absorbții în regiunea de valență $\text{C}=\text{C}$; prima, la 1557 cm^{-1} , și a doua, la 1605 cm^{-1} . Este de remarcat că aceste benzi au frecvențe corespunzătoare celor din inelele condensate de cinci, respectiv patru atomi de carbon. Faptul că absorbțiile apar distinct arată că interacțiunea mecanică a celor două moduri de vibrație este foarte slabă [147].



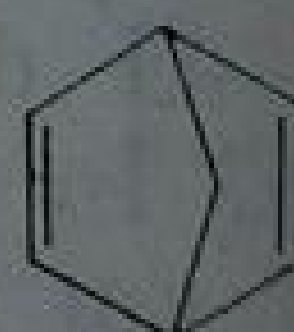
(57)



(58)



(59)



(60)

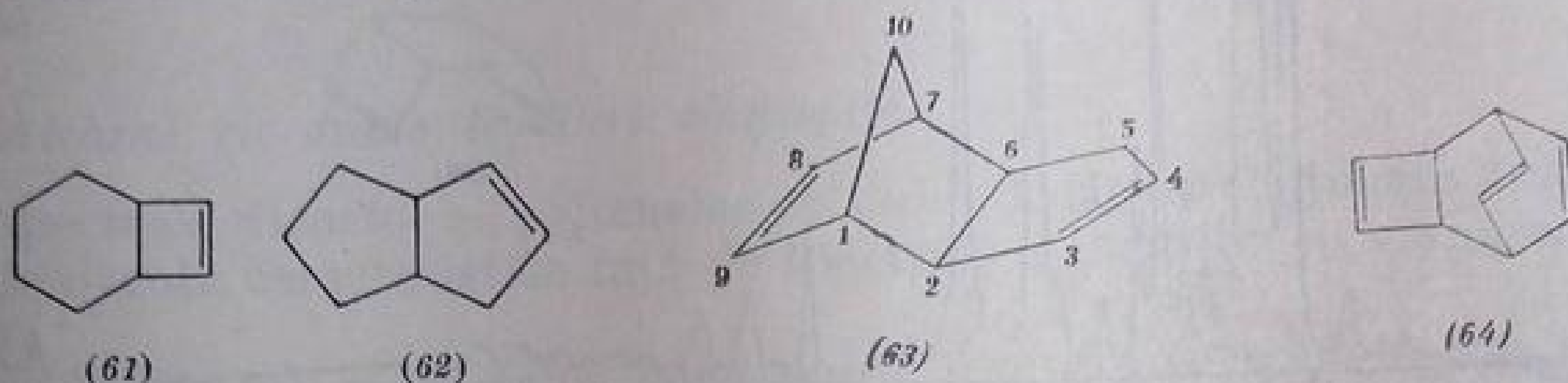
B i c i c l o-[2,2,1]-h e p t e n a-2 și b i c i c l o-[2,2,1]-h e p t a d i e n a-2,5, prezintă următoarele caracteristici. În biciclo-[2,2,1]-heptenă-2 (59), frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$ scade la 1568 cm^{-1} față de 1611 cm^{-1} din ciclopentenă [148, 149].

B i c i c l o-[2,2,1]-h e p t a d i e n a-2,5 (60), mai tensionată, absoarbe la 1550 cm^{-1} . Frecvențele din aceste sisteme se apropie de cele din ciclobutenă sau din sistemele condensate, cu inele ciclobutenice.

Biciclo-[4,2,0]-octena-7 (61) are frecvența $\nu_{C=C}$ din inelul de patru atomi la 1560 cm^{-1} [147)].

Biciclo-[3,3,0]-octena-2 (62) are o bandă de 1617 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației de valență a legăturii $C=C$ din inelul de cinci atomi netensionat.

Triciclo-[5,2,1,0^{2,6}]-decadiena-3,8 (diciclopentadiena) (63) are două vibrații $\nu_{C=C}$ la 1560 și 1640 cm^{-1} . Frecvența de la 1560 cm^{-1} corespunde



legăturii 8,9 din inelul bicicloheptenic, iar cea de la 1640 cm^{-1} , legăturii 3,4 din inelul ciclopentenic [150].

Triciclo-[4,2,2,0^{2,5}]-decatriena-3,7,9 (64) are două duble legături în inelul biciclooctadienic și o dublă legătură într-un inel de patru atomi. Spectrul prezintă două benzi (fig. III. 36) de intensitate medie, una la 1560 cm^{-1} (probabil din inelul ciclobutenic) și cealaltă la 1590 cm^{-1} [151]. Benzile dispar la complexare cu PdCl_2 și în locul lor apar două benzi, la 1412 și 1480 cm^{-1} (regiunea caracteristică dublelor legături complexate cu Pd) [149, 152].

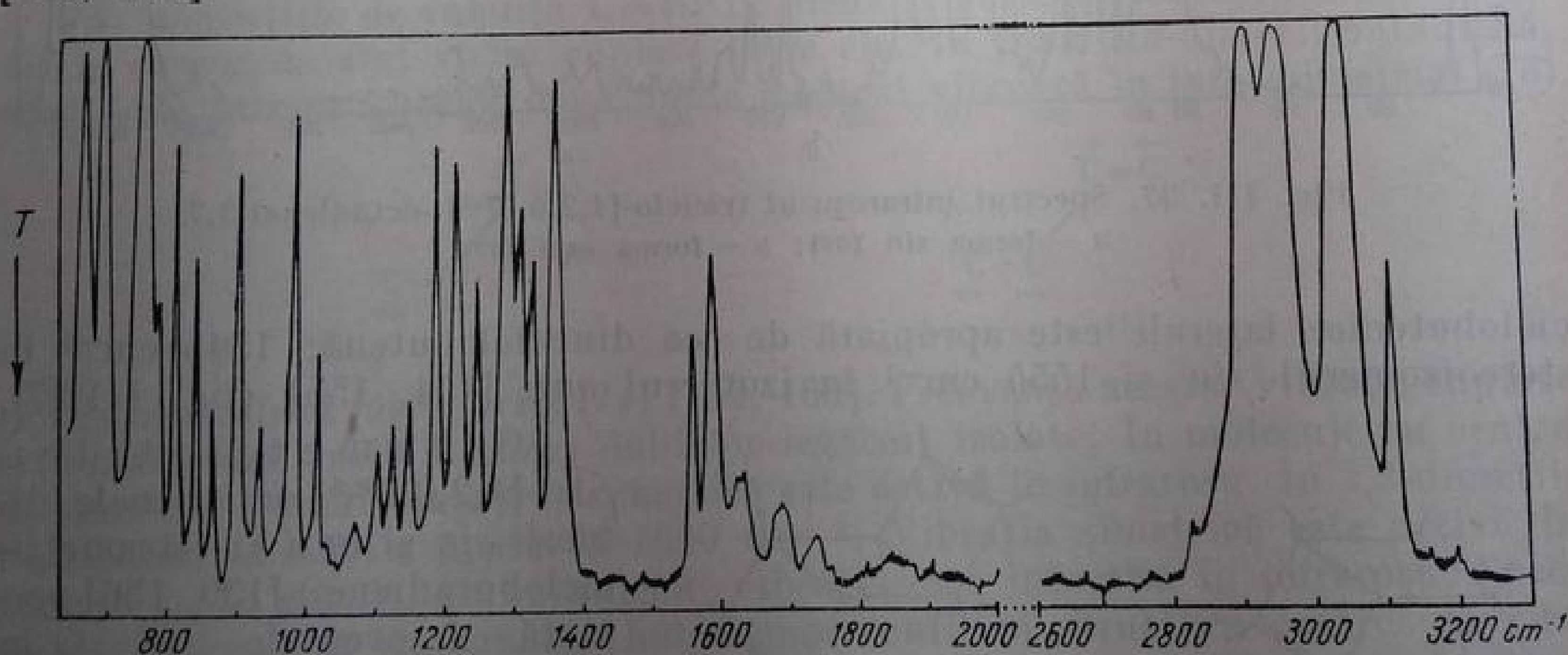
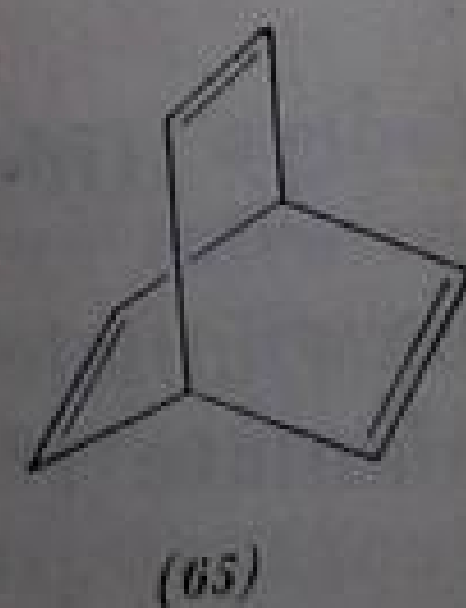


Fig. III. 36. Spectrul infraroșu al triciclo-[4,2,2,0^{2,5}]-decatrieni-3,7,9 [118].

Legăturile $=C-H$ absorb la 3055 și 3105 cm^{-1} , iar legăturile CH saturate, la 2920 și 2962 cm^{-1} .

Triciclo-[2,2,2]-octatriona-2,5,7 (barilena) (65) are în regiunea dublei legături o bandă intensă la 1577 cm^{-1} și o a doua, slabă, la 1613 cm^{-1} . Frecvențele $C-H$ apar la 3040 cm^{-1} pentru legăturile $=C-H$ și la 2950 cm^{-1} pentru legăturile $>C-H$ de la capul de punte [153].



Triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadiena-3,7 reprezintă dimerii ciclobutadienei, constituiți din trei inele de patru atomi condensate, care pot adopta o configurație *sin* (66) sau *anti* (67). Frecvența dublelor legături din inelele

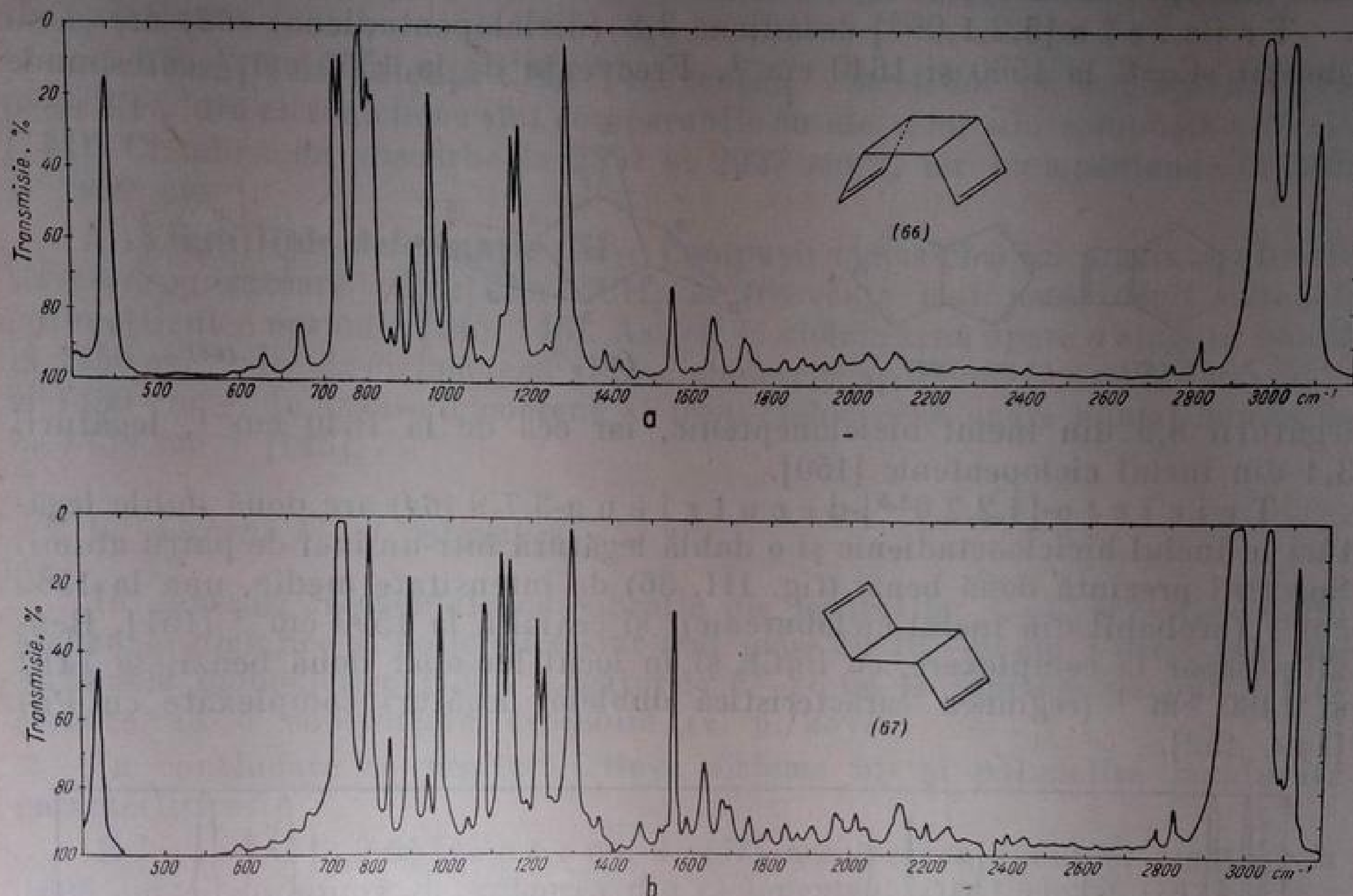
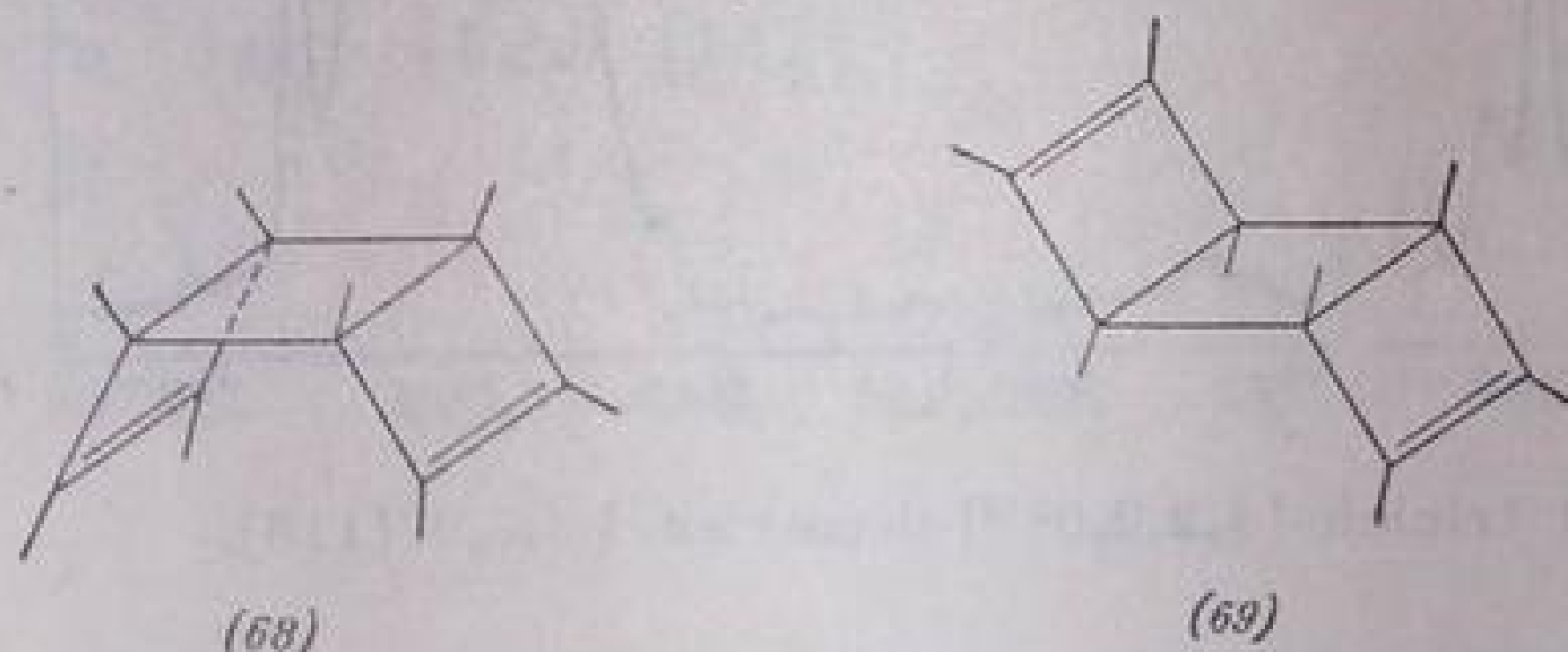


Fig. III. 37. Spectrul infraroșu al triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadienei-3,7:
a — forma *sin* (66); b — forma *anti* (67).

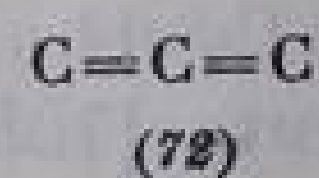
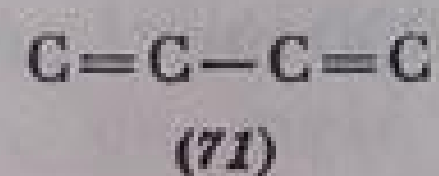
ciclobutenice laterale este apropiată de cea din ciclobutenă: 1545 cm⁻¹ în stereoizomerul *sin* și 1555 cm⁻¹ în izomerul *anti* [154, 155] (fig. III.37).



Octametil-triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadienele (dimerii *sin* și *anti* ai tetrametil-ciclobutadienei) [139, 156] prezintă frecvențele $\nu_{C=C}$ la 1684 cm⁻¹ în izomerul *sin* (68) și 1681 cm⁻¹ la izomerul *anti* (69).

3. Hidrocarburi nesaturate cu mai multe duble legături

Dublele legături din diene și poliene pot fi izolate (70), conjugate (71) sau cumulate (72):



Influența reciprocă între dublele legături este cu atât mai puternică cu cât ele sînt mai apropiate una de alta. În compușii cu duble legături izolate, această influență este practic neglijabilă.

Din punct de vedere vibrațional, alchenele cu duble legături izolate prezintă caracteristicile compușilor cu o singură dublă legătură. Datorită aditivității, intensitatea benzilor crește o dată cu numărul de duble legături din moleculă.

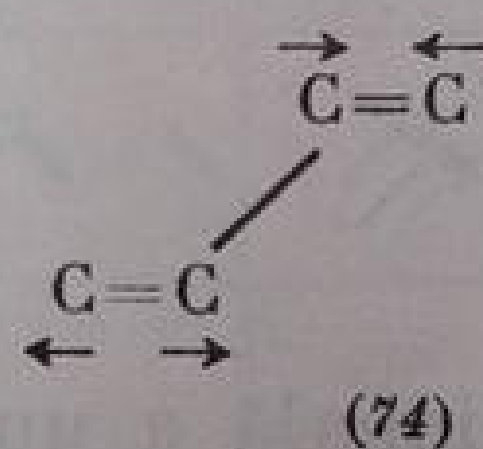
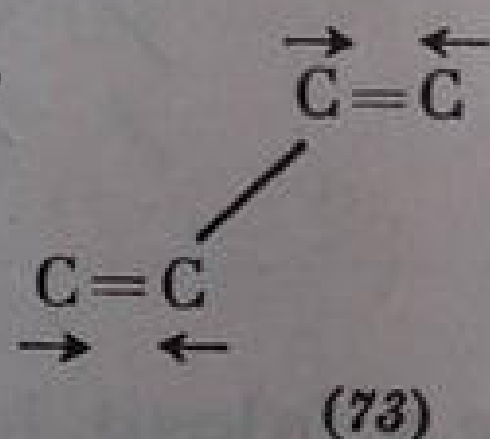
a. Alchene cu duble legături conjugate

În spectrele dienelor și polienelor cu duble legături conjugate apar deplasări de frecvențe caracteristice față de spectrele alchenelor cu o singură dublă legătură.

Între electronii π ai celor două duble legături învecinate din sistemul conjugat dienic au loc interacțiuni mecanic-cuantice care duc la micșorarea ordinului legăturii duble $C=C$ și mărirea ordinului legăturii simple $C-C$ [157].

Benzile de absorbție ale legăturilor duble individuale nu pot fi identificate separat și sistemul $C=C-C=C$ se manifestă ca un ansamblu vibrațional unitar. Prin urmare, un sistem conjugat de tip butadienic are următoarele moduri de vibrație caracteristice [158—161]: vibrații de valență $C=C$ în regiunea 1600 cm^{-1} , vibrații de valență $=C-H$ în regiunea 3000 cm^{-1} și vibrații de deformare $C-H$ nesaturat și saturat în regiunea 1000 cm^{-1} .

a. **Vibrațiile de valență $C=C$.** În diene și poliene, vibrațiile legăturilor duble conjugate sînt strîns cuplate între ele. În *trans*-2,3-dimetil-butadienă, atomii de carbon ai celor două duble legături vibrează în fază (simetric) (73)



sau în contrafază (asimetric) (74) [159, 160]. Frecvența acestor vibrații cuplate este mai joasă decît în cazul dublelor legături izolate. În molecule cu centru de simetrie, numai vibrația asimetrică este activă în infraroșu. În 2,3-dimetil-butadienă, absorbția apare la 1600 cm^{-1} . Vibrația simetrică este activă în Raman (1635 cm^{-1}). În butadienă, vibrația este interzisă în infraroșu. Spectrele infraroșii și Raman ale butadienei confirmă structura centrosimetrică a moleculei cu configurație *trans* față de atomii C_2-C_3 [162]. Această structură este confirmată și de rezultatele obținute prin metoda difracției electronice [157, 163]. Cele două moduri de vibrație cuplate $\nu C=C$, active în Raman, au frecvența de 1643 și 1599 cm^{-1} .

Prin reducerea simetriei (de exemplu în 2-alchil-1,3-butadiene), ambele vibrații devin active atât în infraroșu cît și în Raman; în spectrul infraroșu apar două benzi în regiunea dublei legături, la 1600 cm^{-1} și 1635 cm^{-1} . Banda vibrației asimetrice este mult mai intensă și este deplasată cu aproximativ $30-40\text{ cm}^{-1}$ spre frecvență mai joasă față de monoalchena corespunzătoare [158]. Cea de-a doua bandă este mai puțin intensă.

Pentru o serie de 2-alchil-1,3-butadiene [164], frecvențele vibrațiilor asimetrice sînt redată în tabela III.34.

Intensitatea benzii corespunzătoare vibrației simetrice $\nu\text{C}=\text{C}$ crește pe măsură ce volumul grupei alchil din poziția 2 se mărește.

Tabela III.34

Freevențe $\nu\text{C}=\text{C}$
în 2-alchil-butadiene-1,3 [164]



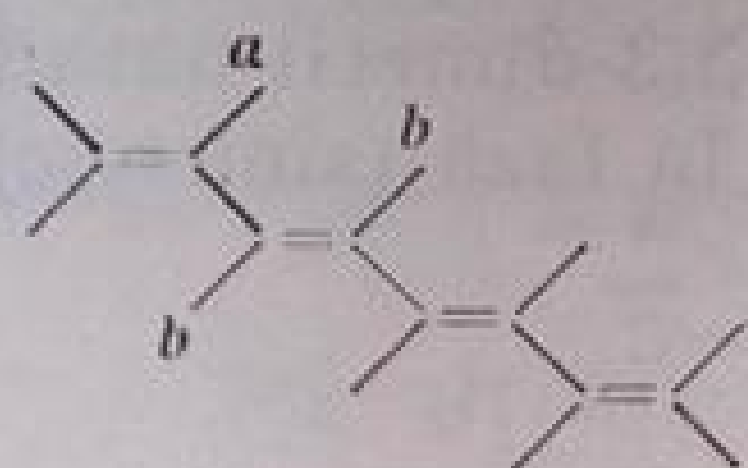
R

R	$\nu\text{C}=\text{C}$ sim cm^{-1}	$\nu\text{C}=\text{C}$ asim cm^{-1}
CH_3-	1642s	1595i
CH_3CH_2-	1633s	1590i
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	1632	1590
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{cis})$	1611s	1645
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{trans})$	1635	1595i
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$	1642s	1596i

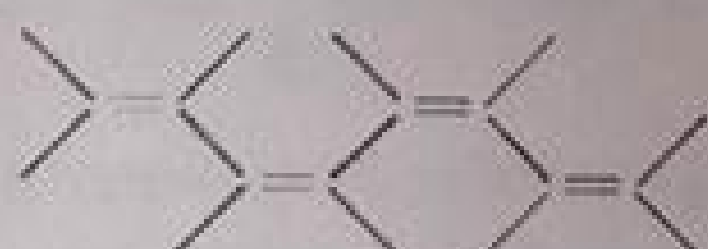
O b s e r v a Ț i e : s=slab; i=intens.

La poliene s-a remarcat că prin mărirea numărului de duble legături conjugate se mărește și numărul de benzi din regiunea $1600-1650\text{ cm}^{-1}$. În seria polienelor cu formula generală $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$, în care $n=2,3,4$, banda cea mai intensă are frecvența apropiată de 1650 cm^{-1} . Deși nu s-a putut stabili o relație între numărul de benzi, frecvența lor și numărul de duble legături conjugate, s-a stabilit, pe baza unor constatări empirice, că dienele au două benzi, trienele au trei și tetraenele au patru benzi în această regiune [165].

Un factor esențial în determinarea numărului de benzi $\nu\text{C}=\text{C}$ active în infraroșu îl constituie configurația geometrică a polienei. Dublele legături pot exista în configurații *trans-trans* (75), *cis-cis* (76) sau *trans-cis* (77).



(75)



(76)



(77)

Analiza vibrațională a unor tri- și tetraene a folosit la atribuirea configurației geometrice a acestor molecule. La 1,3,5-hexatrienă [166], dintre cei șase izomeri geometrici posibili forma *trans-trans* poate avea o singură vibrație $\nu\text{C}=\text{C}$ activă în infraroșu. S-a atribuit acestei vibrații dubletul intens de la $1623-1632\text{ cm}^{-1}$. Alte două benzi slabe, care apar la 1592 și 1675 cm^{-1} , sînt datorite unor combinații ale vibrațiilor de frecvență joasă. Izomerii *cis* au trei benzi $\nu\text{C}=\text{C}$. Astfel, 2,4,6-octatriena [166] absoarbe la 1601 , 1644 și 1685 cm^{-1} . Spectrul 1,3,5,7-octatetraenei [161] corespunde configurației geometrice *trans-trans* (75) (C_{2h}). Banda intensă de la 1631 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor $\nu\text{C}=\text{C}$ (v. tabela III.35).

Conjugarea *en-ină* provoacă o mișcare a frecvenței cu $30-35\text{ cm}^{-1}$. Vinil-acetilenă absoarbe la 1600 cm^{-1} [160].

b. **Vibrația de valență $=\text{C}-\text{H}$.** În 1,3-butadienă [166,167], vibrația asimetrică a legăturilor $\text{C}-\text{H}$ din grupa $=\text{CH}_2$ are frecvența de 3100 cm^{-1} (în monoalchene între 3075 și 3095 cm^{-1}). În 1,3,5-hexatrienă se atribuie acestei vibrații dubletul de la $3092-3102\text{ cm}^{-1}$, iar în 1,3,5,7-octatetraenă, banda de la 3070 cm^{-1} [166].

Vibrația de valență $\nu\text{C—H}$ simetrică a grupei CH_2 din 1,3-butadienă are frecvența de 3000 cm^{-1} . În 1,3,5-hexatrienă se atribuie acestei vibrații banda de la 2955 cm^{-1} [166, 167].






În structura *trans-trans* (75), vibrația legăturii CH vinilice are o frecvență mai înaltă decât vibrația legăturilor CH *trans*-alchenice din interiorul catenei. Astfel, în butadienă banda corespunzătoare vibrației legăturii CH vinilice apare la 3060 cm^{-1} , iar în 1,3,5-hexatrienă și 1,3,5,7-octatetraenă, la 3040 , respectiv 3009 cm^{-1} [166, 167]. Benzile de la 3012 cm^{-1} din spectrul 1,3,5-hexatrienei și 2988 cm^{-1} din spectrul 1,3,5,7-octatetraenei au fost atribuite vibrațiilor de valență ale legăturilor CH *trans*-alchenice.

c. **Vibrații de deformare $=\text{C—H}$.** Vibrația de deformare în afara planului, în fază, a grupelor $=\text{CH}_2$ marginale, are o frecvență de 911 cm^{-1} în 1,3-butadienă și 899 , respectiv 897 cm^{-1} , în 1,3,5-hexatrienă și 1,3,5,7-octatetraenă.

Vibrația de deformare în afara planului a legăturilor $=\text{C—H}$ ($960\text{—}970\text{ cm}^{-1}$ în alchene) variază cu configurația geometrică a sistemului di- sau polienic $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ [161, 166, 167]. În izomerii *trans-trans* are loc o micșorare a frecvenței și a intensității benzii de absorbție [166, 168]. Izomerul *trans* al 1,3-pentadienei [169] și al 1,4-diacetil-1,3-butadienei [170] au câte o bandă de intensitate submedie la 949 , respectiv 945 cm^{-1} . Izomerii *cis-cis* nu absorb în această regiune; în schimb au benzi intense între 960 și 970 cm^{-1} [170]. Izomerii *cis-trans* au o bandă între 930 și 950 cm^{-1} [161]. 1,3,5-Hexatriena și 1,3,5,7-octatetraena absorb la 941 , respectiv 954 cm^{-1} ,

Tabela III.35

Frecvențe caracteristice în di- și poliene [161]

Vibrații de:						Frecvența de grup în monoalchene
V a l e n ț ă						
CH_2 asim	3105,5	3090	3100	3091	3070	3075—3095
CH_2 sim	2989	2991	3000	2953	2955	
CH vinilic		3013	3060	3040	3009	3010—3040
CH <i>trans</i> -alchenic				3012	2988	3010—3040
C=C sim		1652		1623	1631	1640—1680
C=C asim					1631	
D e f o r m a ț i e						
deformație CH_2	1444	1419	1484	1443	1405	1410—1420
deformație CH_2 vinilic				1294	1279	1290—1310
legănare în plan CH_2		1229	1290	1255	1229	
deformație în plan CH <i>trans</i> -alchenic				1166	1179	1295—1310
deformație în afara planului CH vinilic				1011	1007	985—995
CH <i>trans</i> -alchenic				941	954	960—970
CH_2 în fază	949	912	911	899	897	905—915
CH_2 t		578	520	658	816	

corespunzător configurației *trans-trans* [161, 166]. Vibrația de deformare, în afara planului, a legăturii $=CH-$ vinilice, are frecvențe de $1010 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

În tabela III.35 sînt comparate frecvențele caracteristice ale unor di- și poliene cu frecvențele corespunzătoare din etenă și propenă. În ultima coloană sînt redată limitele între care se găsesc aceste frecvențe la monoalchene.

b. Diene și poliene ciclice

Ciclopentadiena [171, 172], în stare lichidă sau în soluție (fig. III.38) prezintă în regiunea vibrațiilor de valență CH din spectrul infraroșu patru benzi de absorbție, la 3040, 3071, 3100 și 3150 cm^{-1} . Benzile de la 1670 și 1638 cm^{-1} au fost atribuite vibrației $\nu C=C$.

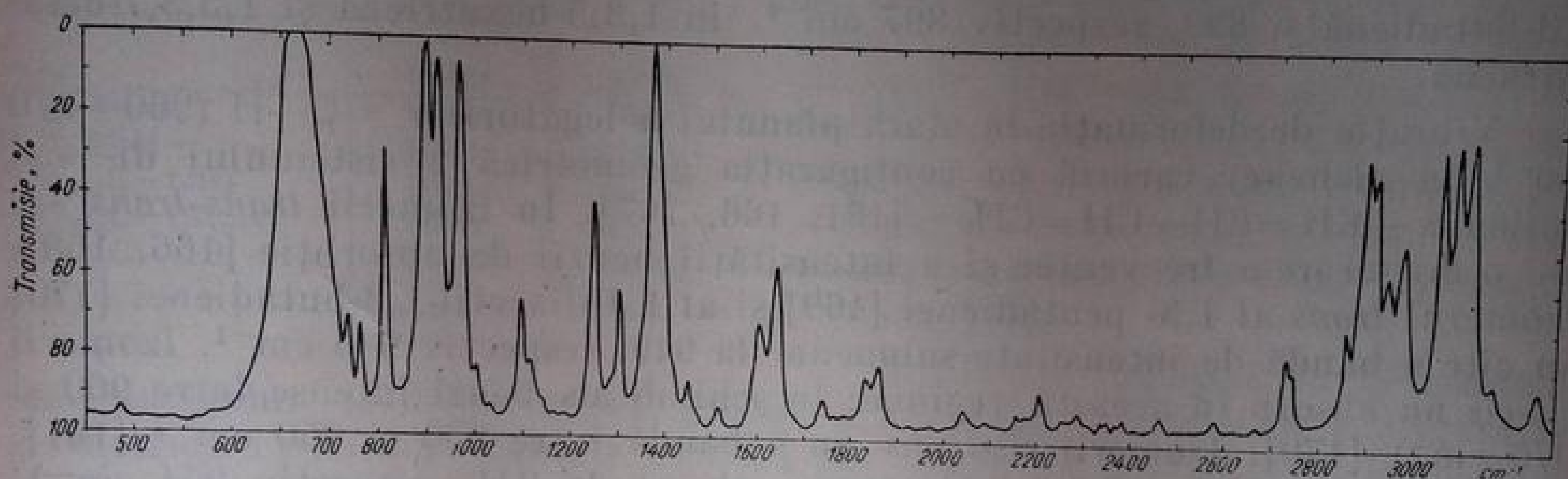


Fig. III. 38. Spectrul infraroșu al ciclopentadienei (film lichid).

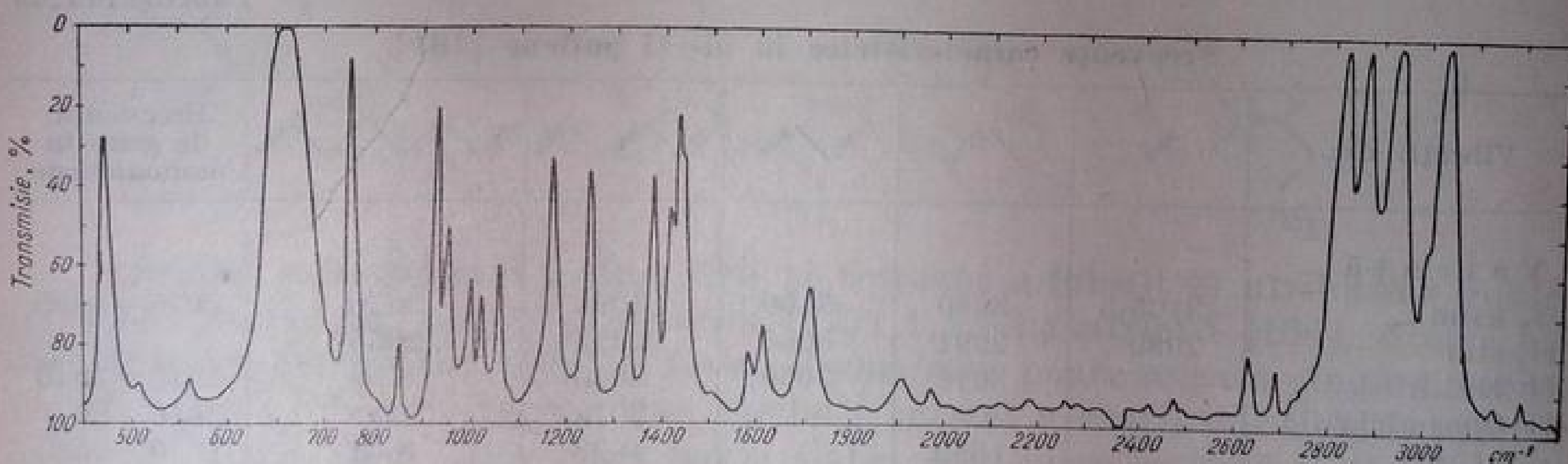
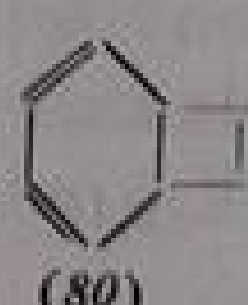
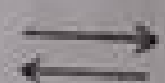


Fig. III. 39. Spectrul infraroșu al ciclohexadienei (film lichid).

1,3-Ciclohexadiena [173] prezintă în regiunea vibrațiilor de valență $C=C$ două benzi de intensitate medie, la 1580 și 1610 cm^{-1} , iar în regiunea vibrațiilor CH, patru benzi intense, la 2830, 2880, 2940 și 3040 cm^{-1} (fig. III. 39).

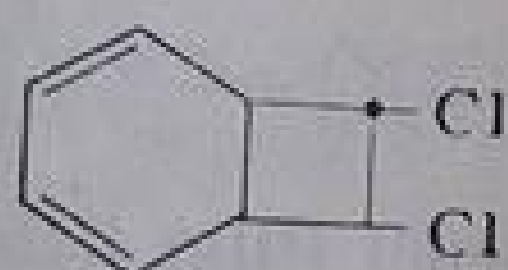
Ciclooctatrienele 1,3,5- și 1,3,6- se obțin prin reducerea ciclooctatetraenei [174].



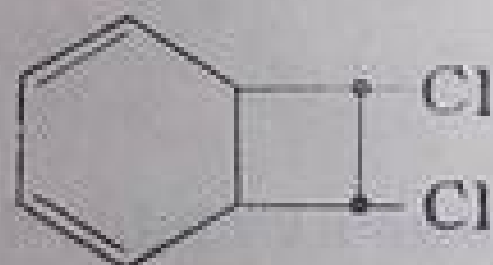
Ciclooctatriena-1,3,6 (78) conține în moleculă un sistem de duble legături conjugate și o dublă legătură izolată. Dubla legătură neconjugată are frecvența de 1652 cm^{-1} . Dublele legături conjugate absorb intens în Raman, la 1620 cm^{-1} .

Ciclooctatriena-1,3,5 (79) este în echilibru dinamic cu biciclo-[4,2,0]-octadiena-2,4 (80) [175]. În regiunea dublei legături a spectrului ciclooctatrienei-1,3,5 [176] apar benzi de intensitate medie, la 1610 și 1638 cm^{-1} , însoțite de o a treia, slabă, la 1680 cm^{-1} . Vibrația de valență a legăturii CH alchenice are o frecvență de 3010 cm^{-1} .

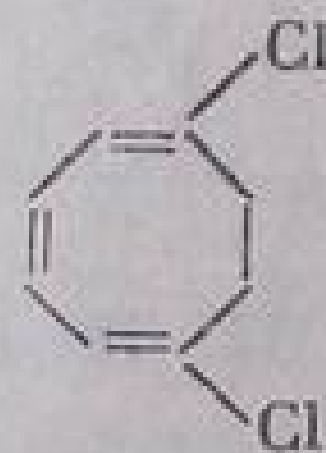
Biciclo-[4,2,0]-octadiena-2,4 (80) absoarbe, în regiunea dublei legături, la 1579 , 1645 și 1710 cm^{-1} .



(81)



(82)



(83)

7,8-*trans*-Dichlor-biciclo-[4,2,0]-octadiena-2,4 (81) absoarbe intens la 1586 cm^{-1} . În spectrul acestei substanțe mai apar două benzi, la 1683 și 1737 cm^{-1} . Banda intensă de la 3035 cm^{-1} este atribuită vibrației de valență a legăturilor C—H alchenice [176, 177]. În stereoisomerul *cis* (82) aspectul spectrului în regiunile $\nu\text{C}=\text{C}$ și $\nu\text{C}-\text{H}$ rămâne neschimbat.

1,6-Dichlor-ciclooctatriena-1,3,5 (83), cu trei duble legături conjugate, are frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$ la 1610 și 1637 cm^{-1} ca și ciclooctatriena-1,3,5 [176, 177].

Banda δCH_2 apare la 1435 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{Cl}=859\text{ cm}^{-1}$).

Ciclooctatetraena și ciclooctatetraena deuterată (C_8D_8) prezintă spectre infraroșii compatibile atât cu o conformație coroană cu simetrie D_4 (84) cât și cu o conformație baie (85) cu simetrie D_{2d} [178].

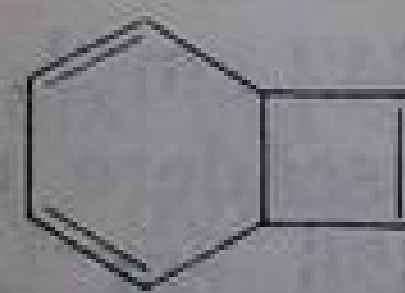
Spectrul simplu al ciclooctatetraenei arată că molecula are o simetrie avansată și exclude posibilitatea unui echilibru între mai multe conformații. S-a demonstrat recent că în stare lichidă există, în proporție de 0,01 %, și



(84)



(85)

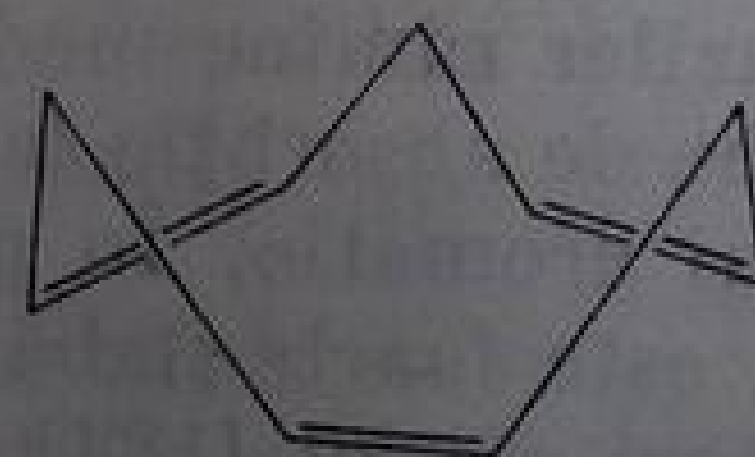


(86)

izomerul biciclic (86), în echilibru cu forma monociclică, dar acesta nu este decelabil în spectrul infraroșu [179]. Spectrul infraroșu al izomerului biciclic (86) determinat la -20°C prezintă frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$ la 1552 cm^{-1} și νCH la 3112 cm^{-1} [179, a]. Prin metoda razelor X, a difracției electronice și rezonanță magnetică nucleară [179, b] s-a stabilit conformația baie cu simetrie D_{2d} a moleculei de ciclooctatetraenă.

Benzile caracteristice vibrației $\nu\text{C}=\text{C}$ (fig. III.40) apar la 1655 cm^{-1} , benzile νCH la 2950 și 3010 cm^{-1} și cele corespunzătoare vibrațiilor de deformare, la 805 cm^{-1} .

Ciclononatriena-1,4,7-*cis-cis-cis* (87), în care se admite un sistem de șase electroni π homoconjugat [180], prezintă frecvențele *cis*-alchenelor; benzile



(87)

νCH apar la 3018, 2965, 2932, 2916 și 2864 cm^{-1} . Vibrației $\nu\text{C}=\text{C}$ îi corespund benzi foarte slabe la 1675 și 1641 cm^{-1} . Vibrația de deformare în afara planului a legăturii CH are frecvența de 717 cm^{-1} .

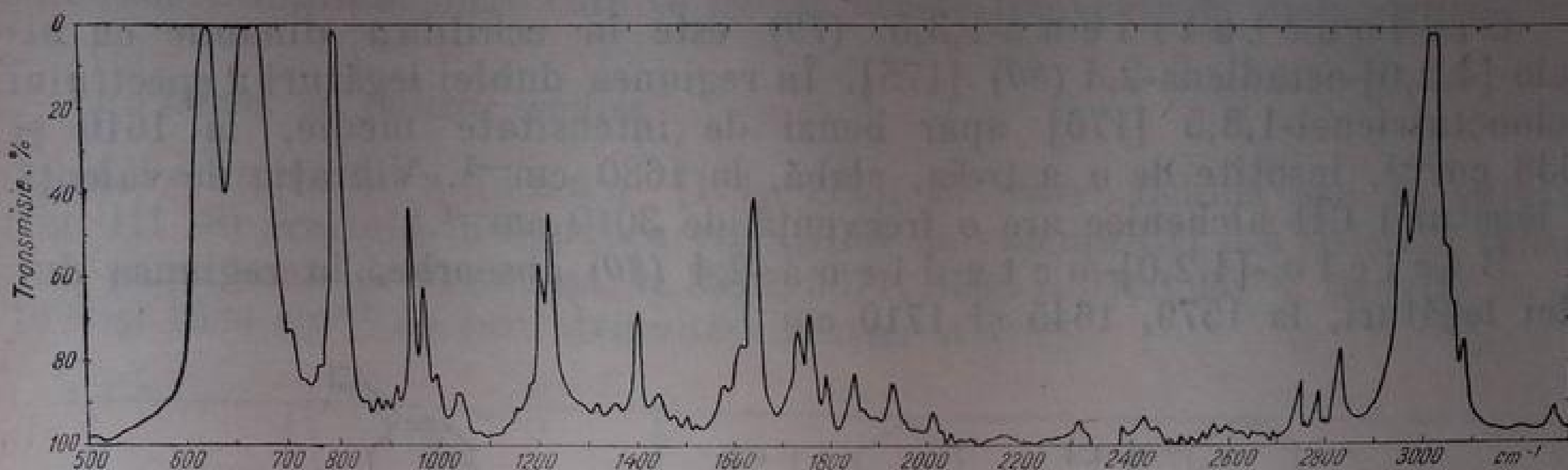
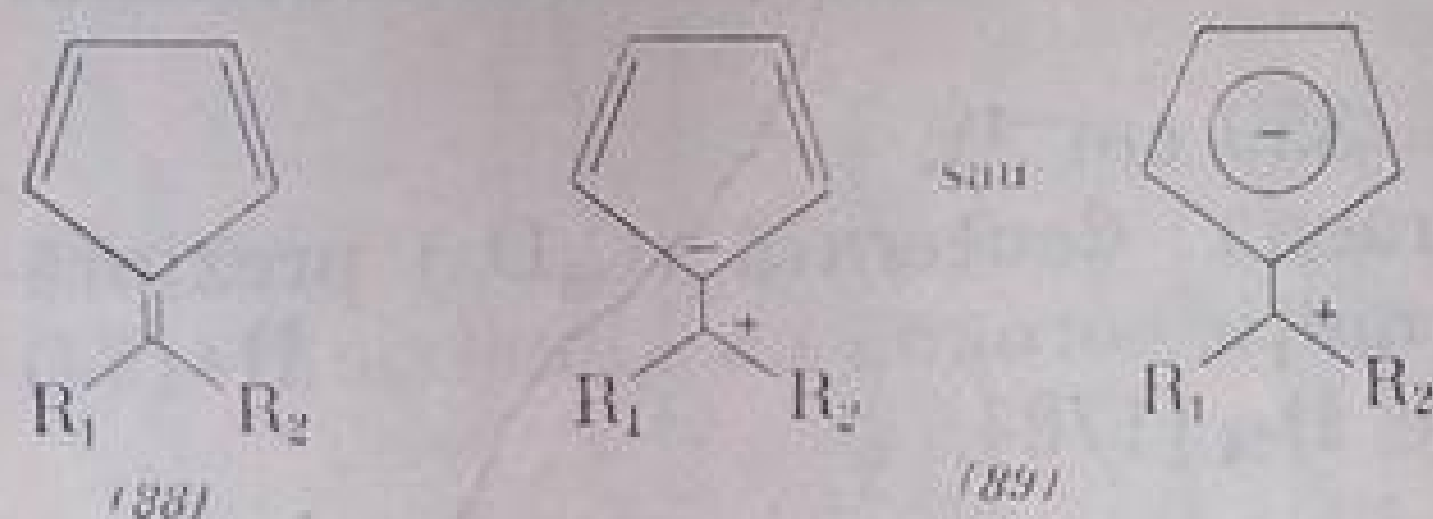


Fig. III. 40. Spectrul infraroșu al ciclooctatetraenei (film lichid).

V. c. Fulvene

Fulvene prezintă absorbții caracteristice în regiunea 1600 cm^{-1} (vibrații $\nu\text{C}=\text{C}$), în regiunea 1360 cm^{-1} (vibrații de inel fulvenic) și în regiunea 750 cm^{-1} (deformații CH în afara planului) [181].

1. Regiunea 1600 cm^{-1} . Toate fulvene (88) prezintă o bandă de absorbție intensă în jurul poziției 1600 cm^{-1} (tabela III.36). Intensitatea mare a acestei benzi se explică prin structura dipolară (89) a legăturii exociclice [182].



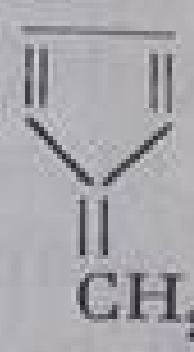
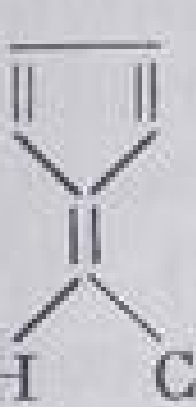
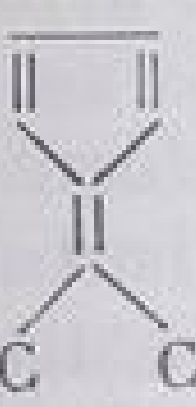
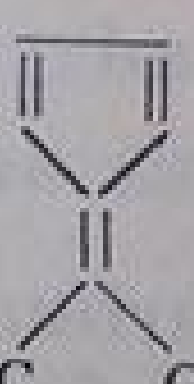

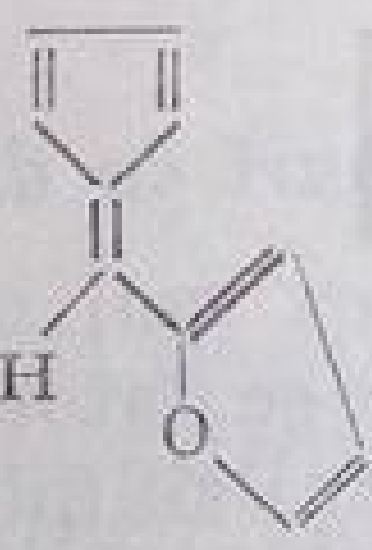

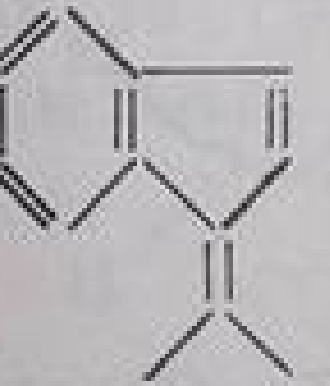
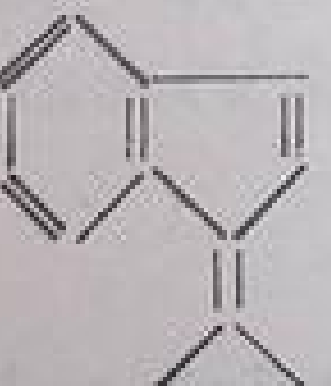
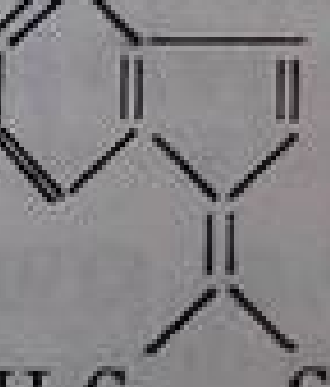
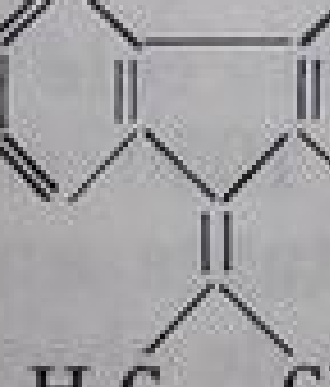
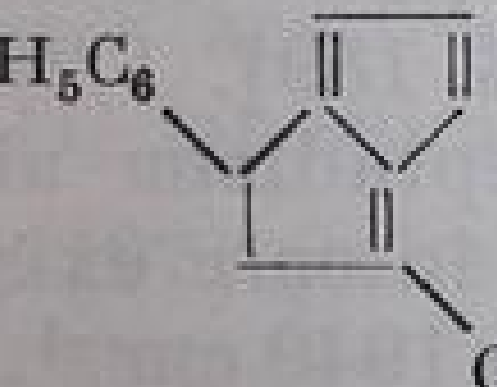
Fulvena prezintă o bandă de intensitate medie la 1664 cm^{-1} [183]. Prin substituirea atomilor de hidrogen cu grupe metil sau alchil, banda suferă o mică deplasare spre frecvențe mai joase: metil-fulvena și dimetil-fulvena absorb intens la 1645, respectiv

1642 cm^{-1} . Prezența grupelor fenil la atomul de carbon exociclic provoacă o scădere considerabilă a frecvenței. Astfel, metil-fenil-fulvena absoarbe la 1626 cm^{-1} , furil-fulvena [184] absoarbe la 1629 cm^{-1} , iar difenil-fulvena, la 1597 cm^{-1} . O dată cu scăderea frecvenței are loc și o scădere accentuată a intensității benzii.

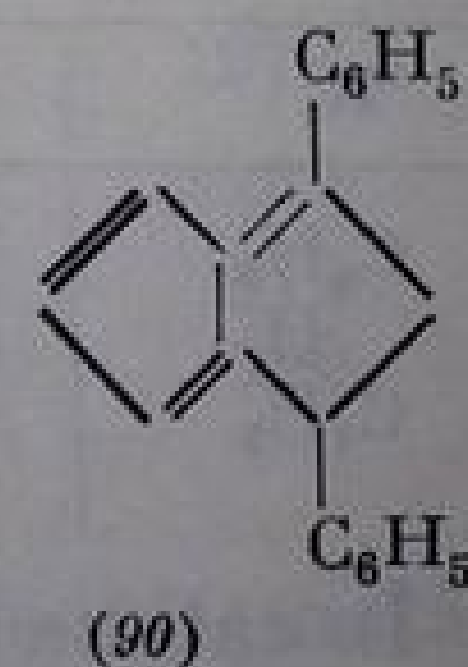
Condensarea inelului fulvenic cu un inel aromatic (benzofulvene) scade numai puțin frecvența față de analogul monociclic. Dimetil-benzofulvena absoarbe la 1637 cm^{-1} și metil-fenil-benzofulvena, la 1613 cm^{-1} . Intensitatea benzilor rămâne medie. Difenil-benzofulvena și alți compuși similari au benzi slabe de absorbție la 1605 și 1504 cm^{-1} , care pot fi atribuite și vibrațiilor inelului aromatic. În general, la fulvene la care banda caracteristică lipsește sau este foarte slabă, este probabilă o neplanaritate a moleculei datorită unor factori sterici [184]. În sisteme condensate de tipul difenil-dihidropentalenei (90), sistemul fulvenic se manifestă prin frecvența joasă de la 1615 cm^{-1} , datorită prezenței grupelor fenil [185].

Tabela III.36

Regiunea 1600 cm^{-1} a vibrației $\nu\text{C}=\text{C}$ în fulvene

		
1664 cm^{-1}	1645 cm^{-1}	1642 cm^{-1}
		
1626 cm^{-1}	1597 cm^{-1}	1629 cm^{-1}
		
1629 cm^{-1} (1604)	1637 cm^{-1}	1613 cm^{-1}
		
1605 cm^{-1}	1629 cm^{-1}	1615 cm^{-1}

Originea benzii caracteristice sistemului fulvenic în regiunea 1600 cm^{-1} , se explică mai curînd printr-un cuplaj vibrațional la care iau parte dublele legături cu conjugare încrucișată [formula (88)] decît prin vibrația inelului de tip aromatic din formula (89). Această interpretare corespunde proprietăților fizico-chimice ale fulvenelor. Contribuția dublei legături exociclice rezultă și din faptul că în spectrele izopropil-ciclopentadienei și izopropil-indenului, compuși rezultați prin hidrogenarea dimetil-fulvene, respectiv a dimetil-benzofulvene, nu mai apare absorbția intensă de la 1640 cm^{-1} , în timp ce banda de la 1600 cm^{-1} (inel aromatic) își păstrează poziția și intensitatea.



2. *Regiunea 1300 cm^{-1} .* Fulvene au o bandă intensă la 1340—1370 cm^{-1} , care poate fi ușor deosebită de vibrația de deformare simetrică a grupei CH_3 din această regiune. Banda apare în ciclopentadienă și în inden la aceeași frecvență și pare să fie caracteristică inelului nesaturat de cinci atomi. Fulvena

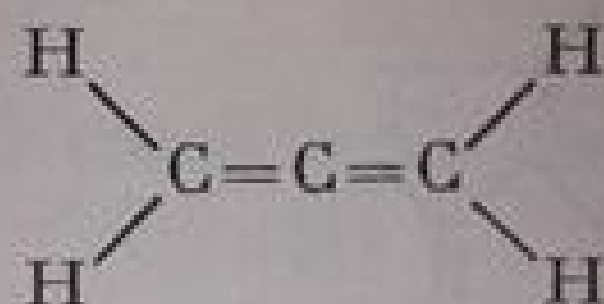
prezintă o absorbție intensă la 1334 cm^{-1} , iar difenil-dihidropentalena (90) absoarbe la 1355 cm^{-1} [185]. În benzofulvene, banda are o intensitate slabă.

3. *Vibrația de deformare în afara planului*. Cei patru atomi de hidrogen din inelul fulvenic se caracterizează printr-o absorbție intensă la 762 cm^{-1} , comparabilă cu deformarea în afara planului a celor patru atomi de hidrogen din benzenii *orto*-disubstituiți (v. p. 272). În fulvenă, banda apare la 765 cm^{-1} . Benzofulvene substituite la atomul de carbon exociclic au benzi de intensitate medie la aproximativ 795 cm^{-1} : benzofulvena la 792 cm^{-1} , dimetil-benzofulvena la 790 cm^{-1} , difenil-benzofulvena la 797 cm^{-1} și furil-benzofulvena la 799 cm^{-1} .

d. Hidrocarburi cu duble legături cumulate (alene)

Absorbția cea mai caracteristică din spectrul hidrocarburilor cu duble legături cumulate se datorește vibrației simetrice și asimetrice a grupei $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.

Alena, cel mai simplu reprezentant al clasei, are cei trei atomi de carbon coliniari și grupele CH_2 dispuse în două planuri perpendiculare între ele. Molecula se încadrează în clasa de simetrie V_d [186, 187].



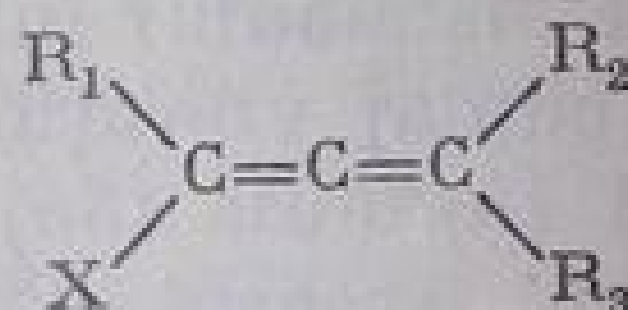
Vibrația simetrică a legăturii $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ este inactivă în infraroșu. Vibrația asimetrică provoacă o absorbție intensă la 1980 cm^{-1} .

În alene asimetric substituite sînt active în infraroșu ambele moduri: vibrația de valență simetrică la 1070 cm^{-1} , iar vibrația asimetrică, la 1950 — 1965 cm^{-1} [188, 189]. 1,2-Butadiena are cele două benzi la 1970 și 1064 cm^{-1} [190], iar 1,2-heptadiena absoarbe la 1950 cm^{-1} [191].

În compuși în care există posibilitatea unei conjugări cu grupe carboxil frecvența scade la 1940 cm^{-1} . Banda este de obicei scindată în două componente intense cu frecvențe de 1930 și 1950 cm^{-1} [191] (v. tabela III.37).

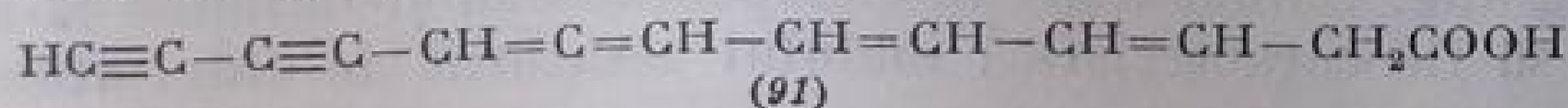
Tabela III.37

Frecvențe caracteristice în alene, cm^{-1}



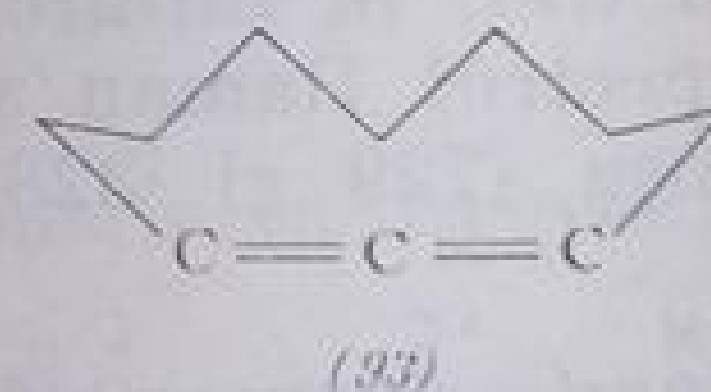
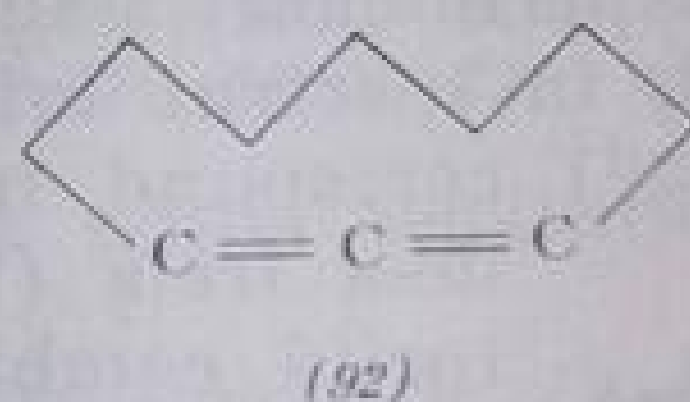
R_1	X	R_2	R_3	$\nu\text{C}=\text{C}=\text{C}$	
C_4H_9	H	H	H	1940	
H	COOH	H	H	1930	1950
C_4H_9	COOH	H	H	1930	1950
	(NH_2)				

În catene liniare conjugate, frecvența scade la 1930 cm^{-1} și, în unele cazuri, la 1900 cm^{-1} [188]. În molecula complexă a antibioticului *micomicina* (91), legătura alenică a fost pusă în evidență prin banda intensă care apare la 1930 cm^{-1} [192, 193] (v. și p. 264):



Existența dublelor legături cumulate în compuși ciclici cu inele de 9 și 10 atomi a fost demonstrată prin banda intensă de la 1960 cm^{-1} din spectrul infraroșu al ciclononan-dienei-1,2 (92) și ciclodecan-dienei-1,2 (93) [194]:

Tetrafenil-alena și alte cumule simetrice nu au absorbții în această regiune [193, 195]. Pentru ele sînt caracteristice benzile inelelor aromatice.



4. Hidrocarburi nesaturate cu triplă legătură (alchine sau acetilene)

Hibridizarea sp a atomilor de carbon triplu legați contribuie la mărirea constantei de forță a legăturilor $\text{C}\equiv\text{C}$ și $\text{C}-\text{H}$ din acetilene; aceasta determină creșterea considerabilă a frecvenței vibrațiilor $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ și $\nu\text{C}-\text{H}$ care sînt, în general, ușor de identificat în regiunile $2100-2300$ și $3300-3400\text{ cm}^{-1}$.

Analog procedeului folosit în cazul alchenelor, vom descrie spectrele infraroșii ale hidrocarburilor din seria alchinelor luînd ca bază analiza vibrațională a primului termen.

a. Acetilena

Molecula liniară centrosimetrică a acetilenei (simetrie $D_{\infty h}$; fig. III.41) are șapte moduri fundamentale de vibrație; dintre acestea, trei corespund vibrațiilor de valență ale legăturilor $\text{C}\equiv\text{C}$ și $\text{C}-\text{H}$, iar celelalte patru (degenerate), vibrațiilor de deformare $\text{C}\equiv\hat{\text{C}}-\text{H}$ [196, 197] (tabela III.38).

Tabela III.38

Frecvențele vibrațiilor fundamentale în acetilenă (gaz)

Vibrația de:	Specia	Activitatea	Frecvența (cm^{-1})
Valență CH sim	Σ_g^+	R	3373,7
Valență $\text{C}\equiv\text{C}$	Σ_g^+	R	1973,8
Valență CH asim	Σ_u^+	IR	3287
Deformație sim $\text{C}\equiv\hat{\text{C}}-\text{H}$	Π_g	R	612
Deformație asim $\text{C}\equiv\hat{\text{C}}-\text{H}$	Π_u	IR	729

Existența unui centru de simetrie în molecula acetilenei, confirmată de validitatea regulii de excluziune mutuală a spectrelor infraroșii și Raman, presupune trei structuri posibile (fig. III.41).

În cazul modelului cu simetrie C_{2h} ar trebui să existe trei vibrații de tip A_g , una de tip A_u și două de tip B_u (v. tabela I.11).

În cazul modelului cu simetrie V_h ar trebui să existe două vibrații de tip A_g și cîte o vibrație B_{1g} , B_{1u} , B_{2u} și B_{3u} . În ambele cazuri ar trebui ca trei din cele șase moduri fundamentale de vibrație să fie active în Raman și trei, în infraroșu. Experimental s-au înregistrat într-adevăr trei benzi în spectrul Raman și trei, în spectrul infraroșu. Numai două benzi în infraroșu (729 și 3287 cm^{-1}) corespund însă unor vibrații fundamentale; cea de-a treia (1328 cm^{-1}) este în mod evident datorită combinației $\nu_4 + \nu_5$. Această repartiție este posibilă numai în cazul unei molecule liniare (fig. III.41).

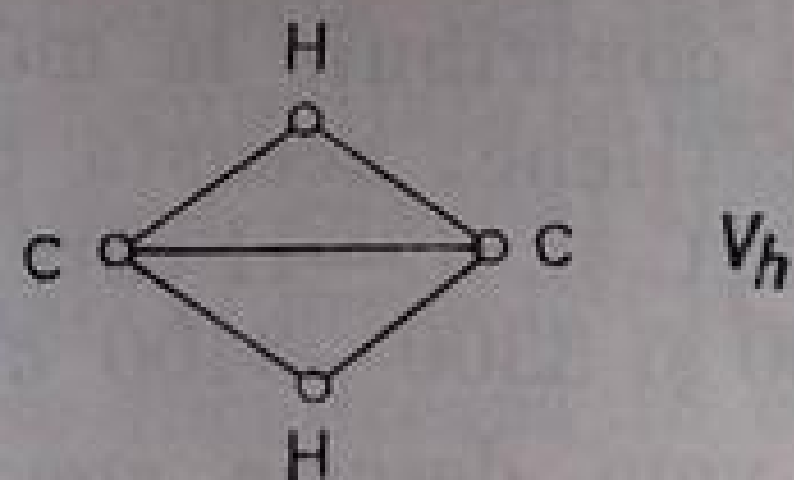
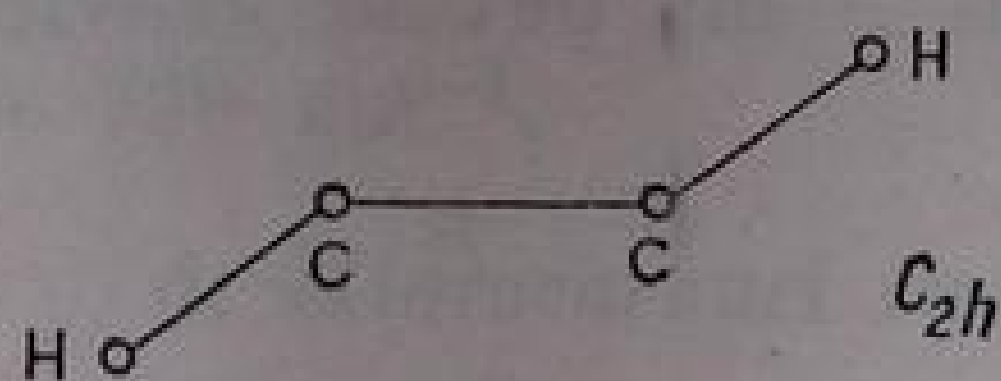


Fig. III. 41. Cele trei structuri posibile ale moleculei de acetilenă.

Analiza benzilor de rotație-vibrație din spectrul acetilenei aduce o deplină confirmare a structurii centrosimetrice liniare a acetilenei.

Monodeuteroacetilena C_2HD este lipsită de centru de simetrie; toate benzile din infraroșu apar și în spectrul Raman [196] (tabela III.39).

b. Aceilene substituite

Gradul de substituție și simetria moleculei au un rol important în posibilitățile de identificare a triplei legături.

Acetilenenele monosubstituite conțin o legătură $\equiv C-H$ marginală și pot fi ușor identificate prin benzile de absorbție intense ale legăturilor $\equiv C-H$ și $C\equiv C$.

Tabela III.39

Freevențe fundamentale (cm^{-1}) în acetilenă și acetilene deuterate

Atribuția	C_2H_2		C_2HD		C_2D_2	
	IR	R	IR	R	IR	R
ν_1		3374	3335	3335		2700
ν_3	3287		2584		2427	
ν_2		1973	1851	1851		1762
ν_5	729		683		539	
ν_4		612	518		(505) ¹	

¹ Valoare calculată.

În compușii disubstituiți, vibrația de valență $C\equiv C$ are intensitate variabilă, în funcție de poziția triplei legături în catenă; vibrația $\equiv C-H$ lipsește. Identificarea triplei legături este, în acest caz, mai dificilă. Prezența unei benzi în regiunea caracteristică este însă, o dovadă puternică a structurii acetilenice. Sînt, de asemenea, semnificative unele benzi de combinație. Vibrațiile de deformație sînt caracteristice numai în cazul compușilor monosubstituiți.

a. Vibrația de valență $C\equiv C$. În acetilenă, vibrația de valență $C\equiv C$ provoacă o absorbție la 1974 cm^{-1} în gaz și la 1965 cm^{-1} în faza lichidă. În

compuşii mono- şi disubstituiţi, frecvenţa creşte faţă de acetilenă; ea este cuprinsă între 2100 şi 2260 cm^{-1} [198]. În aceste limite, cele două tipuri de acetilene au următoarele frecvenţe:

acetilene monosubstituite ($\text{RC}\equiv\text{CH}$) 2100–2140 cm^{-1}
 acetilene disubstituite ($\text{RC}\equiv\text{CR}$) 2100–2260 cm^{-1}

Natura substituentului legat la tripla legătură influenţează frecvenţa într-o oarecare măsură.

Frecvenţele caracteristice în hidrocarburile $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$, în care R este un rest alchil sau aril, sînt redată în tabela III.40.

Tabela III.40

Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) în compuşii cu grupă acetilenică terminală [199]

Hidrocarbura	Vibraţii de valenţă			Deformaţie $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Armonica deformaţiei $\equiv\text{C}-\text{H}$
	νCH	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	$\nu\text{C}-\text{C}\equiv$		
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	3320 3300 ¹	2130	930	630	1249
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{R}$	3320 3299 ¹	2121	924–959	628–633	1242–1249
$\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5(\text{vapori})$	3340 3320 ¹	2120	—	613–642	1219
$\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5(\text{soluţie})$	3316 3305 ¹	2115	—	611–648	1219

¹ Umăr.

În compuşii acetilenici de tipul $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$, în care X reprezintă o grupă polară sau un atom electronegativ, se remarcă prezenţa mai multor benzi satelite [199, 200], atribuite unor armonice sau combinaţii.

În halogenurile de propargil ($\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), frecvenţa este puţin mărită faţă de hidrocarburi (tabela III.41).

Tabela III.41

Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) în $\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ [199]

Formula	νCH		$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	
	Banda principală	Benzi satelite (umăr)	Banda principală	Benzi satelite (umăr)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{J}$	3315	3298	2128	2109, 2148
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	3315	3300	2126	2121
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$	3315	3299	2131	2126
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{F}$	3322	3310	2148	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	3316	3296	2120	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	3317	3296	2119	2104
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NR}_2$	3311–3316	3295–3303	cca. 2100	—

În acetilenele disubstituite simetrice, vibraţia $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ este interzisă în infraroşu. Ea devine activă în molecule asimetrice. Frecvenţa vibraţiei este

mai mare decât în compușii monosubstituiți. În alchil-acetilene, ea este cuprinsă între 2190 și 2210 cm^{-1} (tabela III.42) [198, 201, 202].

Tabela III.42

Frecvența $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ (cm^{-1}) în acetilene disubstituite [198]

Compusul acetilenic	X=H	X=Cl	X=Br
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{X}$	2210	—	2200
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{X}$	2190	2240	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{X}$	2190	—	2220
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$	2210	2240	2220

Mai multe triple legături izolate duc la o mărire a numărului de benzi din regiunea 2000 cm^{-1} [198, 203, 204]. Astfel, tridecadiina-5,8 are trei benzi la: 2262, 2227, 2188 cm^{-1} [203]. În nonadiină-1,4, benzile de absorbție au frecvențele de 2299, 2242 și 2132 cm^{-1} [204].

În cicloalchine cu 8—10 atomi de carbon, absorbția triplei legături $\text{C}\equiv\text{C}$ are loc între 2202 și 2207 cm^{-1} .

Ciclooctina absoarbe la 2208 cm^{-1} [205], cyclononina și cyclodecina la 2203 cm^{-1} [206]. Se remarcă o scădere de 40—50 cm^{-1} față de compușii aciclici (octina-5 și decina-5 absorb la 2250 cm^{-1}) [202].

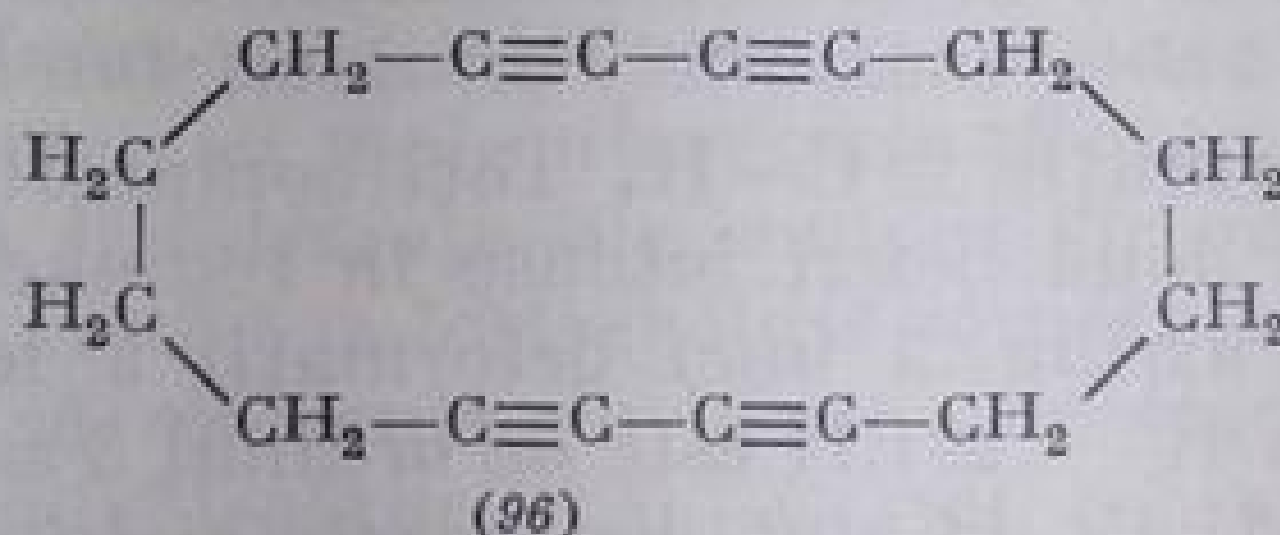
După cum s-a menționat, intensitatea benzii variază cu poziția triplei legături în catenă. Intensitatea cea mai mare apare la tripla legătură marginală și scade progresiv cu deplasarea legăturii spre mijlocul catenei. Acest fapt se atribuie măririi pseudosimetriei moleculare [197]. Din această cauză, lipsa benzii $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ din spectru nu este un indiciu categoric pentru absența unei triple legături.

În compușii cu tripla legătură conjugată cu o dublă legătură sau cu un inel benzenic are loc o scădere slabă a frecvenței [197, 199, 201]. Micșorarea frecvenței este, însă, mult mai mică decât în cazul alchenelor conjugate. La fenil-acetilenă, frecvența scade la 2115, deci numai cu 6 cm^{-1} , față de 2121 cm^{-1} , în alchil-acetilenenele $\text{RCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$.

În poliine conjugate conținând cel puțin trei grupe $\text{C}\equiv\text{C}$, intensitatea crește suficient pentru ca banda să poată fi identificată [207]. Astfel, $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{CH}_3$ are o bandă slabă la 2222 cm^{-1} ; în $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{CH}_3$ banda, care apare la 2237 cm^{-1} , are o intensitate medie [207].

În moleculele cu mai multe tipuri de triple legături, tripla legătură marginală se poate deosebi de celelalte legături $\text{C}\equiv\text{C}$ din catenă. Un exemplu devenit clasic îl oferă spectrul moleculei complexe a micomicinei (v. p. 260) [208], în care apar două benzi în regiunea vibrațiilor $\nu\text{C}\equiv\text{C}$. Banda de la 2040 cm^{-1} a fost atribuită triplei legături marginale, iar cea de la 2200 cm^{-1} , triplei legături din interiorul catenei.

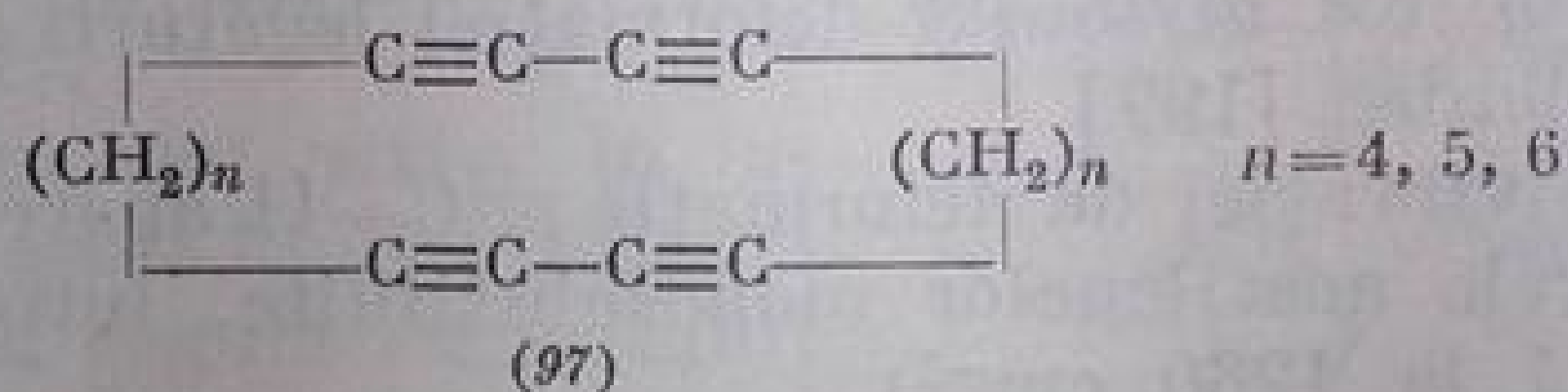
Hexadecatetraina-1, 7, 9, 15 (95), dimerul octadiinei-1, 7 (94) [209] are trei benzi în regiunea $\nu\text{C}\equiv\text{C}$: la 2235, 2135 și 2102 cm^{-1} ; primele două au fost atribuite vibrațiilor acetilenei disubstituite, iar a treia, grupei marginale $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ [209].



Dimerul ciclic al octadiinei-1,7, ciclohexadecatetraina-1, 3, 9, 11 (96), în care există două catene liniare paralele de diacetilenă, absoarbe la 2240 și 2154 cm^{-1} [209, 210].

Unele poliine macrociclice cu grupa $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ prezintă un dublet la 2247 și 2151 cm^{-1} [210].

O serie de poliine macrociclice cu formula generală (97) au frecvențele grupei $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ la 2239 și 2138 cm^{-1} [211].



b. Vibrația de valență $\equiv\text{C}-\text{H}$. În acetilenă, din cauza centrului de simetrie este activă în infraroșu numai vibrația $\equiv\text{C}-\text{H}$ asimetrică, cu frecvența de 3287 cm^{-1} . În hidrocarburi acetilenice în fază de vapori s-a atribuit acestei frecvențe o bandă intensă între 3300 și 3380 cm^{-1} [197].

Poziția și intensitatea mare a benzii permite recunoașterea ușoară a acestei legături; ea poate fi astfel deosebită de legătura CH din alchene, din compuși aromatici sau de grupele OH și NH.

Frecvența acestei vibrații este foarte constantă în raport cu modificările structurale din restul moleculei. Din tabelele III.40 și III.41 rezultă că aproape toate acetilenele monosubstituite au frecvența aproximativ egală, în condiții experimentale identice.

În soluție de CCl_4 , frecvențele sînt cuprinse între 3310 și 3320 cm^{-1} [199]. Constanța frecvenței de vibrație a grupei $\equiv\text{CH}$ se explică prin faptul că legătura $\text{C}-\text{H}$ este izolată de restul moleculei prin grupa $\text{C}\equiv\text{C}$ și nu este supusă influențelor exercitate de radicalul R din $\text{RC}\equiv\text{CH}$. Frecvența este însă extrem de sensibilă la modificarea stării fizice [197, 199]. Astfel, metil-acetilena în stare gazoasă absoarbe la 3380 cm^{-1} și în stare lichidă, la 3305 cm^{-1} [197].

Absorbția maximă a fenil-acetilenei este situată la 3340 cm^{-1} în stare de vapori, la 3316 în soluție de CCl_4 și la 3329 în soluție de ciclohexan [199]. *p*-Nitrofenil-propargil-eterul ($\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) absoarbe la 3313 cm^{-1} în soluție de CCl_4 și la 3267 cm^{-1} în stare solidă. Această comportare a fost atribuită participării legăturii CH la formarea unor legături de hidrogen observată și în alte cazuri [212]. La formarea legăturilor de hidrogen cu molecule de donori (eteri, amine), banda νCH se deplasează spre frecvențe mai mici cu 20—40 cm^{-1} [213, 214]. O bandă slabă, care apare ca umăr pe banda principală a vibrației νCH , a fost atribuită unei combinații între prima armo-

nică a vibrației de deformare a legăturii $\equiv\text{CH}$ de la 1250 cm^{-1} și vibrația fundamentală $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ de la 2120 cm^{-1} . Intensitatea relativ mare a benzii este probabil și rezultatul unei rezonanțe Fermi cu fundamentală C—H [199].

c. **Vibrații de deformare $\equiv\text{C—H}$.** Toți compușii acetilenici cu formula $\text{R—C}\equiv\text{CH}$ au una sau două benzi intense în regiunea $610\text{—}680\text{ cm}^{-1}$ [197, 199]. Absorbția a fost atribuită unei deformări a legăturii $\equiv\text{C—H}$ [197]. În molecule în care axa $\text{R—C}\equiv\text{CH}$ este de ordinul 3 sau ∞ , cele două moduri de deformare a legăturii C—H sînt degenerate și în spectru apare o singură bandă. În metil-acetilenă, în fază de vapori, banda apare la 633 cm^{-1} [197], iar în CS_2 , la 630 cm^{-1} [199]. În compuși mai puțin simetrici, cele două componente echivalente ale acestei vibrații dublu degenerate apar distinct într-un dublet mai mult sau mai puțin pronunțat. Astfel, fenil-acetilenă, în fază de vapori, prezintă două maxime de absorbție, la 642 cm^{-1} și 613 cm^{-1} . Banda de la 613 cm^{-1} este de tip C (ramură Q intensă); ea a fost atribuită deformării neplanare a legăturii $\equiv\text{C—H}$. Banda de la 642 cm^{-1} , lipsită de ramura Q, a fost atribuită deformării legăturii $\equiv\text{C—H}$ în planul triplei legături acetilenice [199].

Armonica vibrației de deformare $\equiv\text{C—H}$ apare cu o intensitate apreciazabilă în spectrele acetilenelor monosubstituite, între 1245 și 1260 cm^{-1} (în metil-acetilenă la 1260 cm^{-1}).

d. **Alte moduri de vibrație ale acetilenelor.** Toți compușii acetilenici au, în regiunea $900\text{—}960\text{ cm}^{-1}$, benzi care au fost atribuite vibrației de valență a legăturii C—C din imediata vecinătate a triplei legături. Astfel, în spectrul vaporilor de metil-acetilenă există o bandă la 928 cm^{-1} care își modifică puțin poziția (930 cm^{-1}) în soluție de CS_2 [197]. Fiind situate într-o regiune aglomerată, aceste benzi nu pot fi corelate cu detalii de structură. Deformațiile de schelet apar în regiunea de frecvență joasă, la $300\text{—}350\text{ cm}^{-1}$ [199].

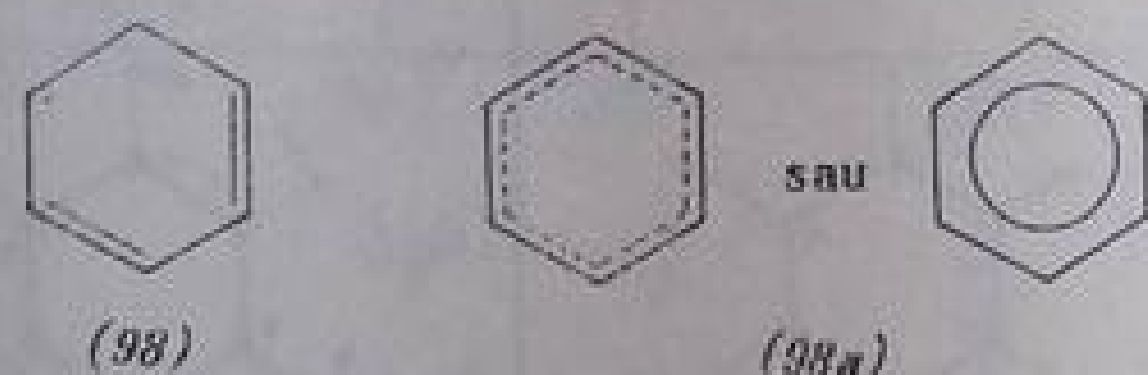
C. HIDROCARBURI AROMATICE

Hidrocarburile aromatice prezintă absorbții caracteristice în regiunea vibrațiilor de valență C—H ($3000\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$), în regiunea vibrațiilor de deformare C—H ($650\text{—}900\text{ cm}^{-1}$) și în regiunea vibrațiilor de valență C—C ($1450\text{—}1650\text{ cm}^{-1}$). Sînt de asemenea caracteristice benzile armonice și de combinație care apar, cu intensitate mai slabă, între 1660 și 2000 cm^{-1} ; aceste benzi, împreună cu cele din regiunea vibrațiilor de deformare, permit precizarea gradului și tipului de substituție a nucleului benzenic. Deși absorbțiile din hidrocarburile aromatice se suprapun în unele regiuni cu absorbțiile alchenelor, identificarea inelului aromatic nu prezintă dificultăți dacă se ține seamă de poziția și intensitatea benzilor în toate regiunile menționate.

1. Hidrocarburi aromatice mononucleare

a. **Benzenul.** Benzenul constituie una dintre puținele molecule cu un număr mai mare de atomi la care s-a făcut o analiză vibrațională completă. Interpretarea spectrelor infraroșii și Raman a adus o contribuție importantă

la elucidarea structurii benzenului, una dintre problemele fundamentale ale chimiei organice. Analiza a fost posibilă datorită înaltului grad de simetrie al moleculei; alegerea între modelele luate în discuție s-a făcut în urma modificărilor dirijate ale simetriei moleculare prin deuterare selectivă și a comparării spectrelor Raman și infraroșu ale compușilor obținuți, cu spectrele teoretice corespunzătoare. Astfel, a fost exclusă structura Kekule (98) cu simetrie D_{3h} , demonstrându-se că molecula de benzen aparține grupei punctuale D_{6h} (fig. III.42) în care toate legăturile C—C sînt echivalente (98 a).



Cele 20 moduri normale de vibrație ale moleculei C_6H_6 cu simetria D_{6h} sînt redată în fig. III.43 [215—217].

Dintre acestea, patru sînt active în infraroșu (A_{2u} și 3 E_{1u}) și șapte (2 A_{1g} , 4 E_{2g} și E_{1g}) în Raman (se aplică regula excluziunii mutuale). Celelalte nouă moduri sînt interzise atât în Raman cît și în infraroșu.

În spectrul infraroșu apar cinci benzi intense, la 671, 1037, 1485, 3045 și 3099 cm^{-1} (fig. III.44). Ultimele două constituie un dublet de rezonanță a vibrației fundamentale ν_{12} cu combinația $\nu_{16} + \nu_{13}$ (notațiile Herzberg). O a treia bandă, observată în regiunea ν_{CH} la 3073 cm^{-1} , este datorită combinației $\nu_2 + \nu_{16} + \nu_{18}$, rezultată prin rezonanța fundamentalei ν_{16} cu combinația $\nu_2 + \nu_{18}$. Teoretic, în C_6D_6 , rezonanțele menționate nu pot avea loc. Într-adevăr, în spectrul infraroșu al benzenului hexadeuterat (fig. III.44) apare în această regiune o singură bandă, la 2294 cm^{-1} . Acest fapt constituie un argument puternic în favoarea simetriei D_{6h} [215].

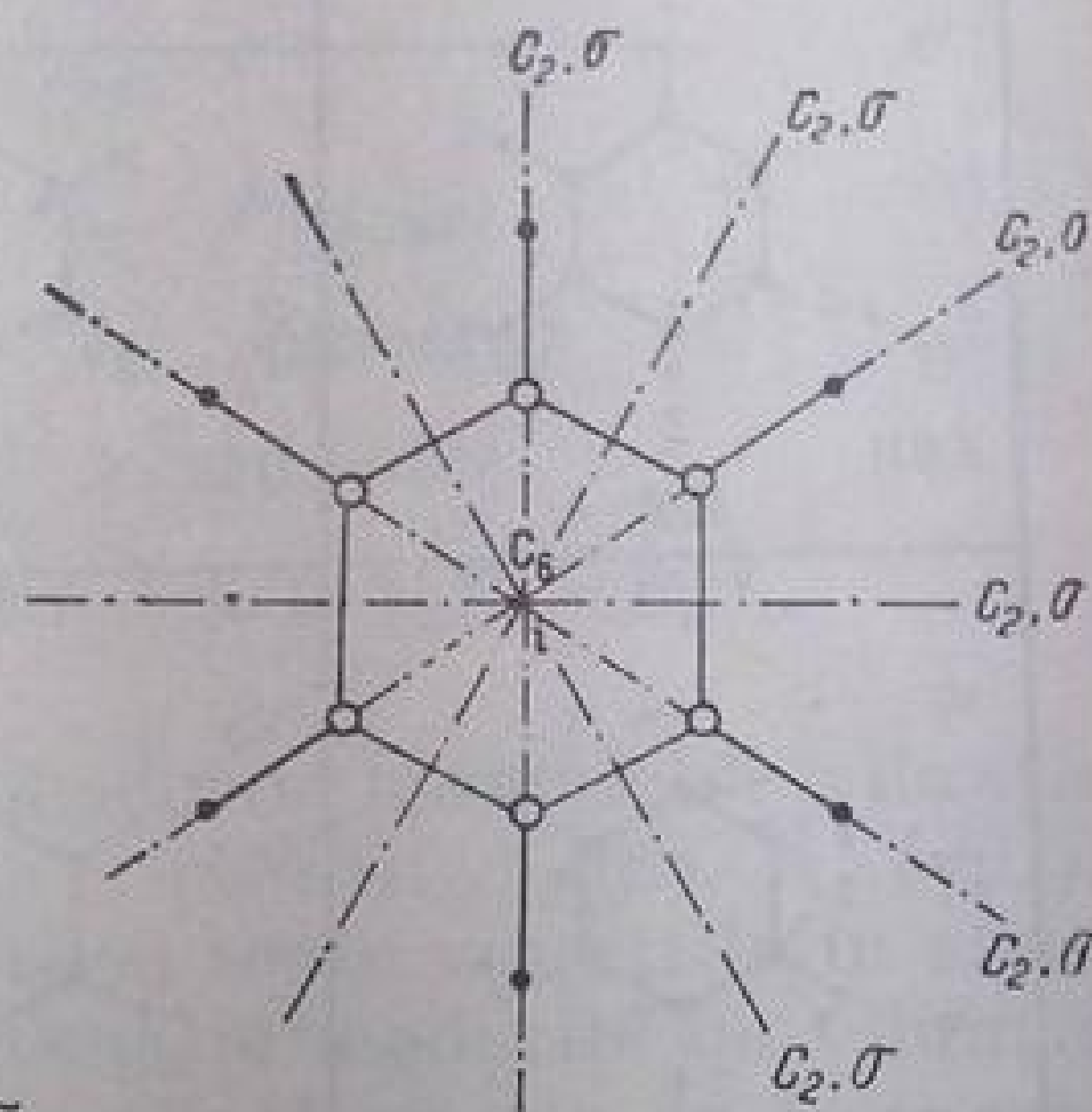
Banda de la 671 cm^{-1} din spectrul benzenului (503 cm^{-1} în C_6D_6) corespunde oscilației periodice, în fază, a celor șase atomi de hidrogen (respectiv deuteriu), perpendicular pe planul inelului format de cei șase atomi de carbon.

Banda de la 1037 cm^{-1} (813 cm^{-1} în C_6D_6) corespunde unei vibrații de deformare a legăturilor carbon-hidrogen (respectiv deuteriu).

Banda de la 1485 cm^{-1} (1333 în C_6D_6) corespunde unei vibrații de deformare a ciclului.

Numai vibrația de la 671 cm^{-1} este o vibrație de deformare în sensul strict al cuvîntului; celelalte moduri (v. fig. III.43) includ și mișcări de-a lungul liniilor de valență C—H; în aceste cazuri, diferențierea în vibrații de valență și de deformare nu mai poate fi făcută [217—219].

Înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula benzenului cu diferiți substituenți duce la pierderea simetriei D_{6h} și creșterea



σ_h

Fig. III. 42. Simetria D_{6h} benzenului:

○ — atom de carbon; ● — atom de hidrogen; C_2 — axă de simetrie; σ_h , σ_v — plane de simetrie; i — centru de simetrie.

ν_1 (ν_2) A_{1g} ν_{CC} 992 (R)	ν_2 (ν_1) A_{1g} ν_{CH} 3062 (R)	ν_3 (ν_3) A_{2g} β_{CH} 1326 (ia)	ν_4 (ν_8) B_{2g} δ_{CC} 703 (ia)
ν_5 (ν_7) B_{2g} γ_{CH} 985 (ia)	ν_6 (ν_{18}) E_{2g} β_{CC} 606 (R)	ν_7 (ν_{15}) E_{2g} ν_{CH} 3047 (R)	ν_8 (ν_{16}) E_{2g} ν_{CC} 1585 (R)
ν_9 (ν_{17}) E_{2g} β_{CH} 1176 (R)	ν_{10} (ν_{11}) E_{1g} δ_{CH} 850 (R)	ν_{11} (ν_4) A_{2u} δ_{CH} 671 (IR)	ν_{12} (ν_6) B_{1u} β_{CC} 1010 (ia)
ν_{13} (ν_5) B_{1u} ν_{CH} 3060 (ia)	ν_{14} (ν_9) B_{2u} ν_{CC} (ia)	ν_{15} (ν_{10}) B_{2u} β_{CH} 1110 (ia)	ν_{16} (ν_{20}) E_{2u} δ_{CC} 405 (ia)
ν_{17} (ν_{19}) E_{2u} δ_{CH} 970	ν_{18} (ν_{14}) E_{1u} β_{CH} 1037 (IR)	ν_{19} (ν_{13}) E_{1u} ν_{CC} 1480 (IR)	ν_{20} (ν_{12}) E_{1u} ν_{CH} 3080 (IR)

Fig. III. 43. Modurile de vibrație ale moleculei de benzen. În fiecare compartiment sînt redată: numerotația după Wilson ($\nu_1 - \nu_{20}$) [216], numerotația după Herzberg (în paranteze) [215], speciile ($2A_{1g}$, $1A_{2g}$, $2B_{2g}$, $4E_{2g}$, $1E_{1g}$, $1A_{2u}$, $2B_{1u}$, $2B_{2u}$, $2E_{2u}$, $3E_{1u}$) și tipul vibrațiilor (ν_{CC} , ν_{CH} , β_{CC} , β_{CH} , γ_{CC} , γ_{CH}). Sub schema fiecărui mod de vibrație este dată frecvența și activitatea în Raman sau în infraroșu (R = activ în Raman, IR = activ în infraroșu, ia = inactiv atât în Raman cît și în infraroșu). Săgețile arată deplasările nucleelor în planul moleculei, semnul + arată deplasări deasupra planului moleculei, iar semnul - arată deplasări dedesubtul acestui plan. Pentru fiecare mod degenerat este redată numai una dintre cele două vibrații componente.

corespunzătoare a numărului de vibrații active în infraroșu. Astfel, compuși monosubstituiți, C_6H_5X , în care substituentul X este monoatomic, fac parte din grupa punctuală C_{2v} [220]; chiar dacă X este poliatomic, simetria locală a inelului este conservată, astfel încât vibrațiile caracteristice își păstrează

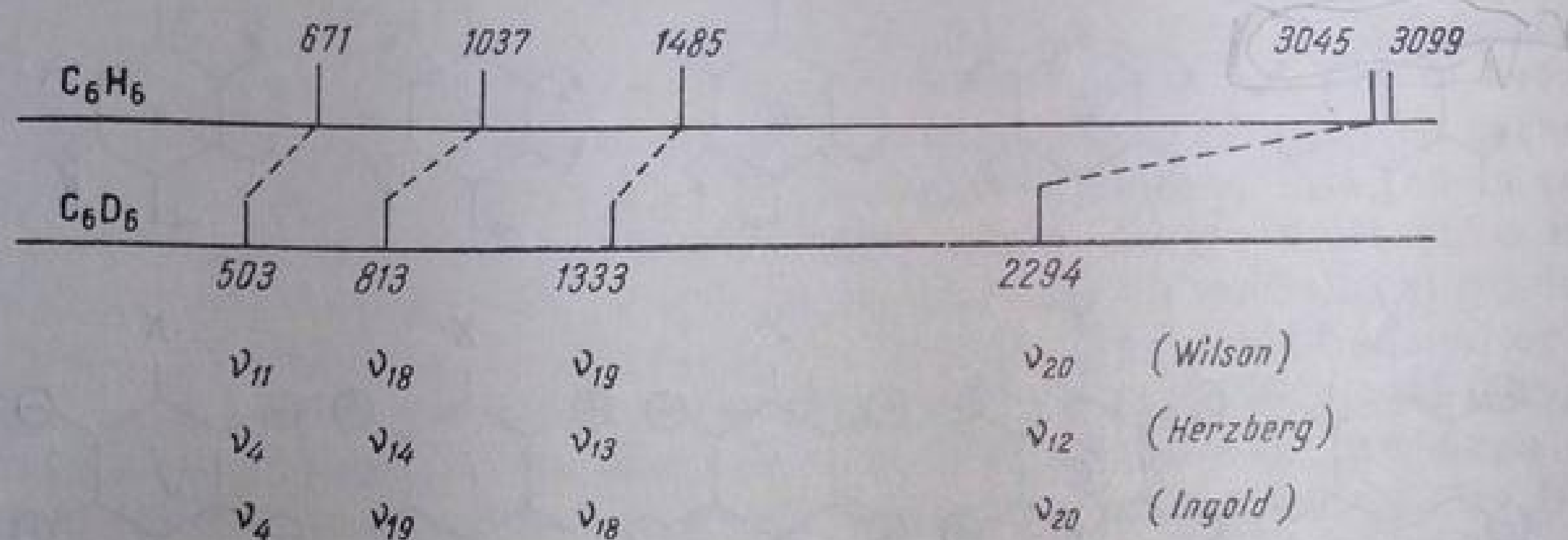


Fig. III. 44. Frecvențele fundamentale active în infraroșu în C_6H_6 și C_6D_6 .

tipul de simetrie. În moleculele cu simetrie C_{2v} modurile normale de vibrație sînt împărțite în patru specii (clase de simetrie; v. p. 78): A_1 (π), A_2 (γ , s), B_1 (σ) și B_2 (γ , as). În infraroșu sînt permise (active) toate vibrațiile în afară de cele de tip A_2 . În fig. III.45 sînt redată schematic modurile de vibrație ale moleculei C_6H_5X . Toate vibrațiile de valență C—H au loc la frecvențe cuprinse între 3000 și 3100 cm^{-1} ; teoretic trebuie să existe un număr de fundamentale ν_{CH} egal cu numărul de atomi de hidrogen legați direct de nucleu. În majoritatea cazurilor, atribuirea benzilor în această regiune este extrem de dificilă. Cele cinci vibrații ν_{CH} ale compuşilor monosubstituiți nu sînt redată în fig. III.45.

[b.] Vibrații de valență C—H. Benzile de absorbție ale vibrațiilor de valență C—H din hidrocarburile aromatice apar în regiunea 3000—3100 cm^{-1} . Prin aceasta, hidrocarburile aromatice se deosebesc de hidrocarburile saturate care — cu excepția ciclurilor mici — absorb sub 3000 cm^{-1} . După cum s-a arătat, în spectrul benzenului există, în această regiune, trei benzi, dintre care numai cea de la 3080 cm^{-1} este fundamentală.

În spectrele derivăților substituiți ai benzenului apar, în funcție de numărul și de poziția substituenților, două pînă la cinci benzi, între 3000 și 3100 cm^{-1} [221, 222]. Se consideră fundamentală numai banda cea mai intensă; celelalte benzi corespund unor combinații ale vibrațiilor din regiunea 1400—1600 cm^{-1} [222]. În majoritatea compuşilor monosubstituiți ai benzenului C_6H_5X ($X=Hlg$, alchil, NH_2 , OCH_3 , CHO etc.), benzile sînt grupate între 3027—3039 cm^{-1} , 3053—3078 cm^{-1} și 3084—3096 cm^{-1} [222]. Fără a fi o regulă generală, se constată, în cazul multor compuși, că numărul acestor benzi descrește pe măsură ce se mărește numărul substituenților din nucleu.

În tabela III.43 sînt redată absorbțiile din regiunea 3000—3100 cm^{-1} din spectrele infraroșii ale unor alchil-benzeni. Schimbarea stării de agregare a probei nu provoacă deplasări mai mari de 10 cm^{-1} .

[c.] Vibrații de deformare în afara planului a legăturii C—H (γ_{C-H}). În benzen, vibrația de deformare, în fază, a celor șase atomi de hidrogen,

γ_{CH}

perpendicular pe planul inelului, are o frecvență de 671 cm^{-1} [215]. Banda de absorbție este foarte intensă și reprezintă una dintre cele patru vibrații fundamentale active în infraroșu.

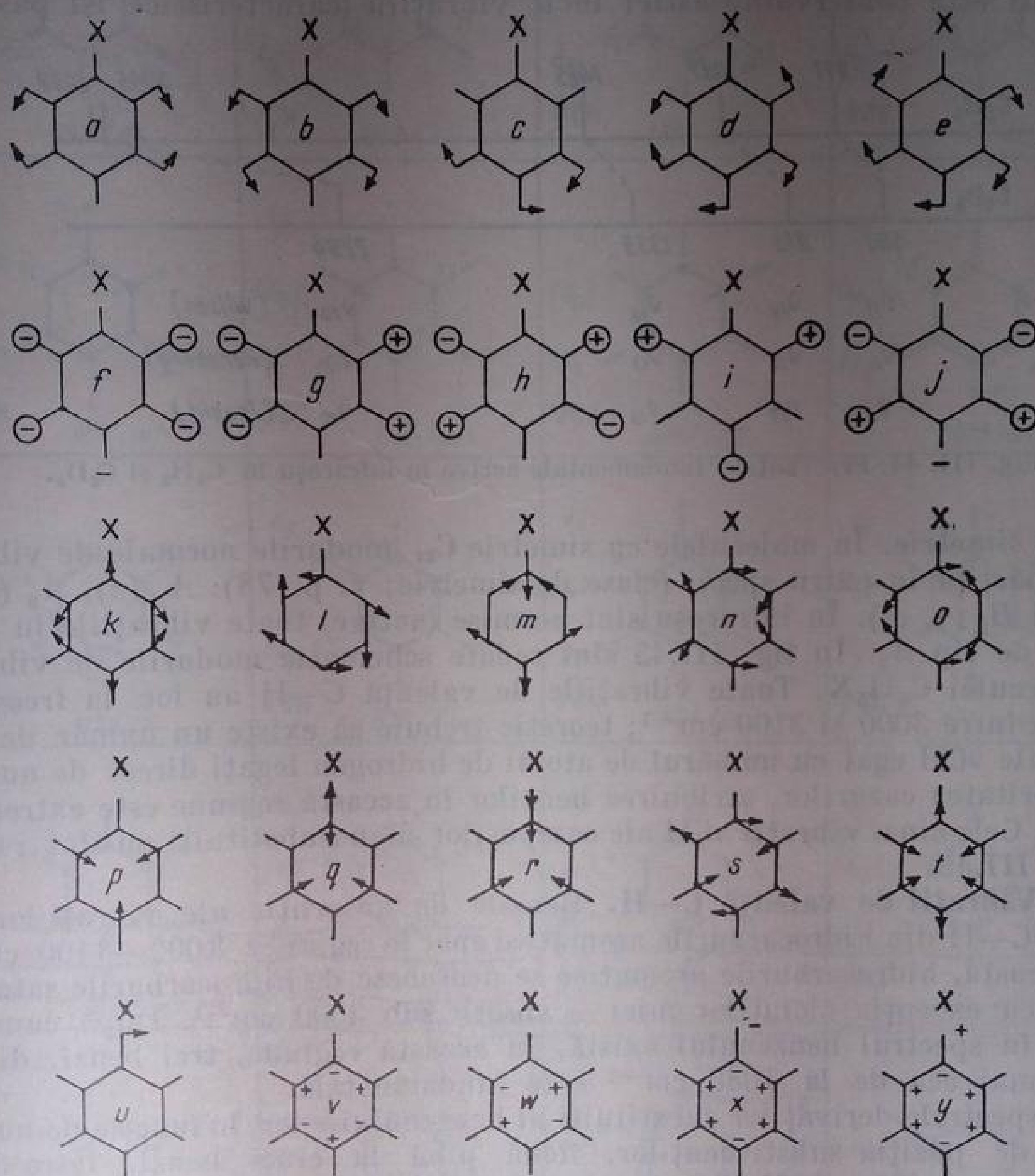


Fig. III. 45. Modurile normale de vibrație ale moleculei de benzen monosubstituit (grupa punctuală C_{2v}) după D. H. Whiffen [220].

Tabela III.43

Frecvențe ν_{CH} în alchil-benzeni, cm^{-1}

Hidrocarbura	ν_{CH}			Hidrocarbura	ν_{CH}		
Benzen	3033	3071	3091	<i>o</i> -Xilen	3013	3048	3085
Toluen	3031	3066	3088	<i>m</i> -Xilen	3013		
Etil-benzen	3028	3066		<i>p</i> -Xilen	3013		
<i>n</i> -Butil-benzen	3031	3066	3088	1,3,5-Trimetil-benzen	3020		
<i>terf</i> -Butil-benzen	3029	3064	3091	1,2,3-Trimetil-benzen	3020		
				1,2,4-Trimetil-benzen	3003	3040	

În derivații substituiți ai benzenului, vibrațiile de deformare ale atomilor de hidrogen rămași în inelul benzenic provoacă apariția unor benzi intense între 680 și 1000 cm^{-1} . Această absorbție a fost studiată la un număr mare de compuși aromatici, atât din punct de vedere pur teoretic, cât și empiric [220, 223—226]. Frecvența vibrației este *dependentă*, în primul rând, *de numărul și de poziția substituenților* din nucleu; ea este, practic, *independentă de natura substituenților* [220]. Acest fapt conferă benzii γ C—H o valoare analitică deosebită și este folosit în numeroase cazuri la determinarea caracterului substituției din inelul benzenic. Trebuie să se remarce, însă, că la compușii polisubstituiți, intensitatea benzii scade uneori foarte mult și, o dată cu aceasta, sînt limitate și posibilitățile de caracterizare a modului și gradului de substituție. Benzile foarte intense, caracteristice, ale alchil-benzenilor pot fi utilizate cu succes în determinări cantitative [225, 227]. În acești compuși apar uneori două sau mai multe benzi intense între 680 și 900 cm^{-1} ; cea de-a doua bandă (care în moleculele mai complicate poate fi însoțită de alte benzi mai slabe) se datorește altor moduri de deformare CH în afara planului, care devin active în infraroșu prin modificarea simetriei moleculare.

În funcție de numărul de atomi de hidrogen rămași la nucleul benzenic substituit, spectrele prezintă benzi intense în următoarele regiuni [228, 229, 230]:

5 H adiacenți	730—770 cm^{-1}	690—710 cm^{-1} ¹⁾
4 H „	735—770	
3 H „	750—810	
2 H „	800—860 ²	
1 H	860—900	

În fig. III.46 sînt reprezentate schematic limitele între care apar frecvențele caracteristice alchil-benzenilor mono-, di-, tri-, tetra- și pentasubstituiți [224, 225, 229].

(1.) Compuși monosubstituiți ai benzenului În compușii monosubstituiți ai benzenului rămîn legați la nucleu cinci atomi de hidrogen adiacenți. Vibrația de deformare în fază a acestor atomi, care sugerează mișcarea de închidere și deschidere a unei umbrele, provoacă o absorbție puternică între 730 și 770 cm^{-1} . Banda corespunzătoare este ușor de recunoscut datorită intensității sale foarte mari [229]; ea este însoțită de o a doua absorbție, mai puțin intensă, la $694 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ care a fost atribuită unei deformării de inel și notată cu ΦCC [220].

În fig. III.47 sînt redată secvențe din spectrele cîtorva alchil-benzeni în regiunea 667—900 cm^{-1} .

În tabela III.44 sînt redată pozițiile benzii γ C—H într-o serie de compuși monosubstituiți ai benzenului [224].

Regiunea atribuită vibrației γ C—H din compușii monosubstituiți se suprapune însă cu regiunea caracteristică modului analog de vibrație a celor patru atomi de hidrogen rămași la nucleele *orto*-disubstituite. Cele două clase

¹ Apare și în compușii substituiți în pozițiile 1,3—: 1,3,5; 1, 2, 3.

² Frecvent la 800—820 cm^{-1} .

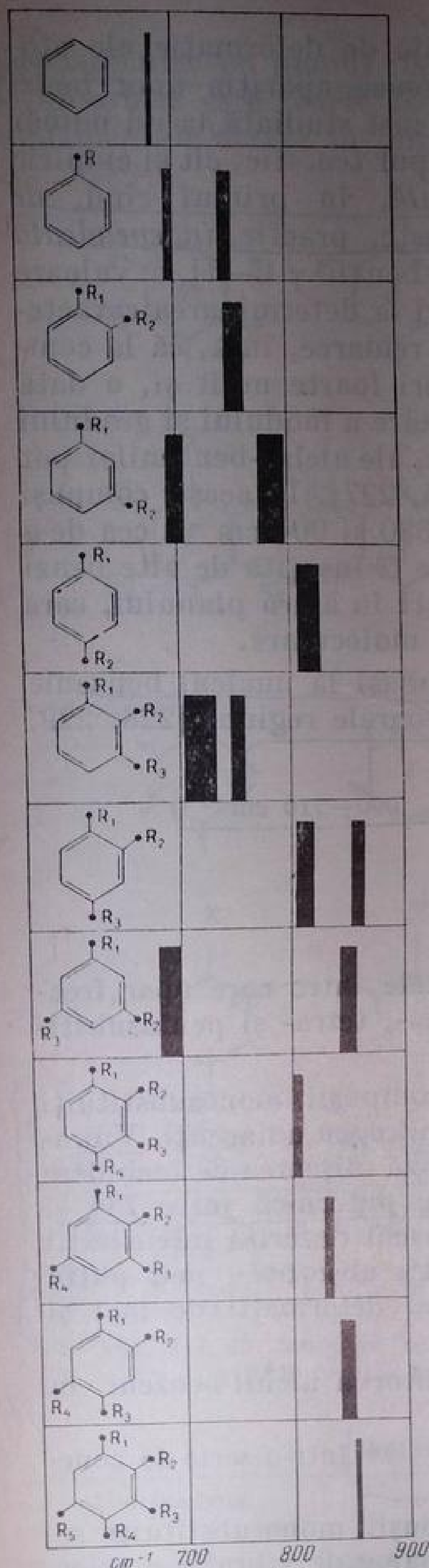


Fig. III. 46. Absorbțiile în infraroșu ale unor hidrocarburi aromatice mononucleare în regiunea vibrațiilor de deformare CH în afara planului.

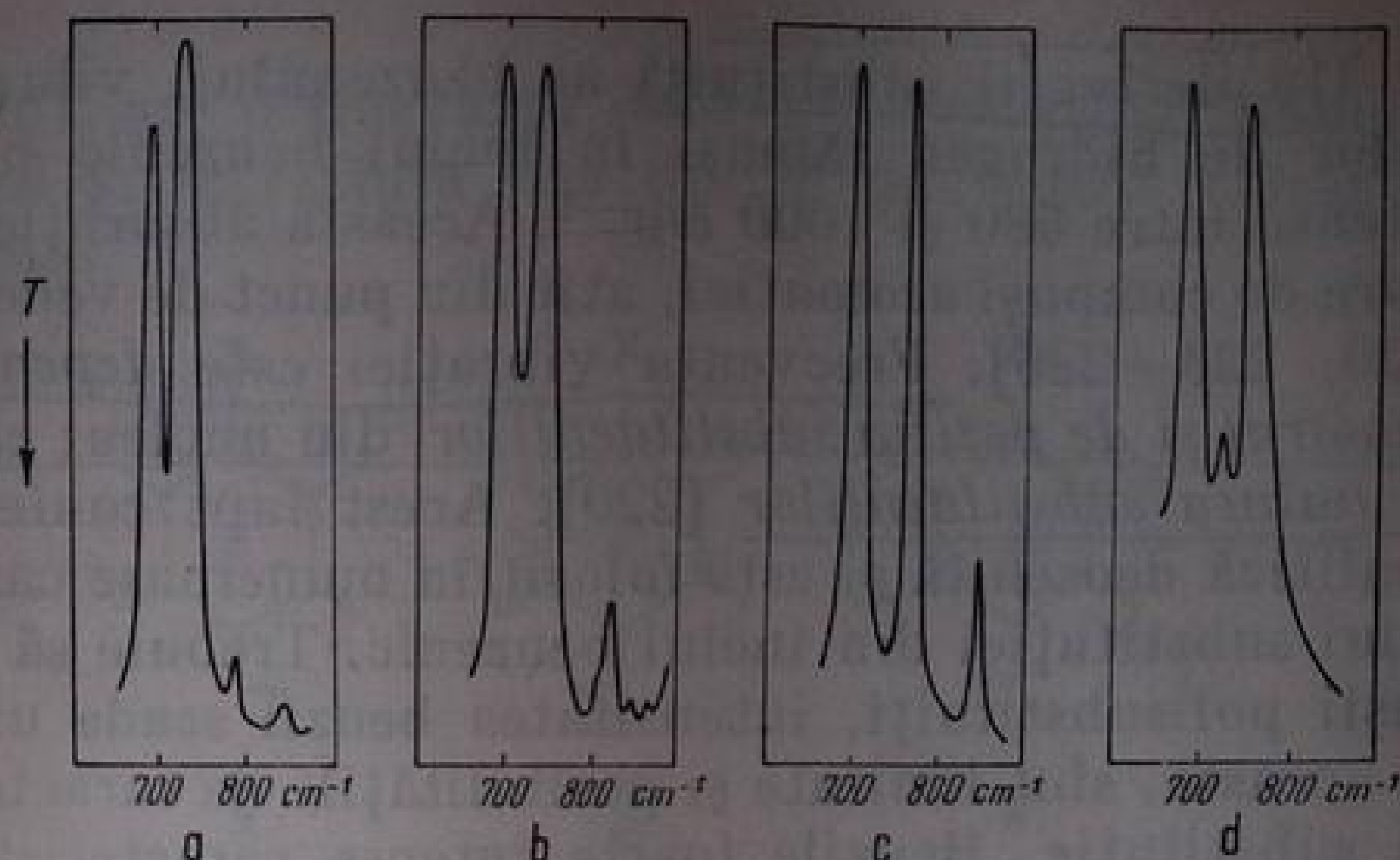


Fig. III. 47. Spectrele infraroșii ale unor monoalchilbenzeni în regiunea vibrațiilor de deformare C-H:
a — toluen; b — *n*-butil-benzen; c — *terț*-butil-benzen;
d — 2-fenil-heptan.

de compuși pot fi deosebite datorită benzii de la $700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ care apare în compușii monosubstituiți [220]; compușii *orto*-disubstituiți au o singură bandă în această regiune (v. fig. III.46). Absența acestei benzi face nesigură prezența unui inel benzenic monosubstituit.

Tabela III.44

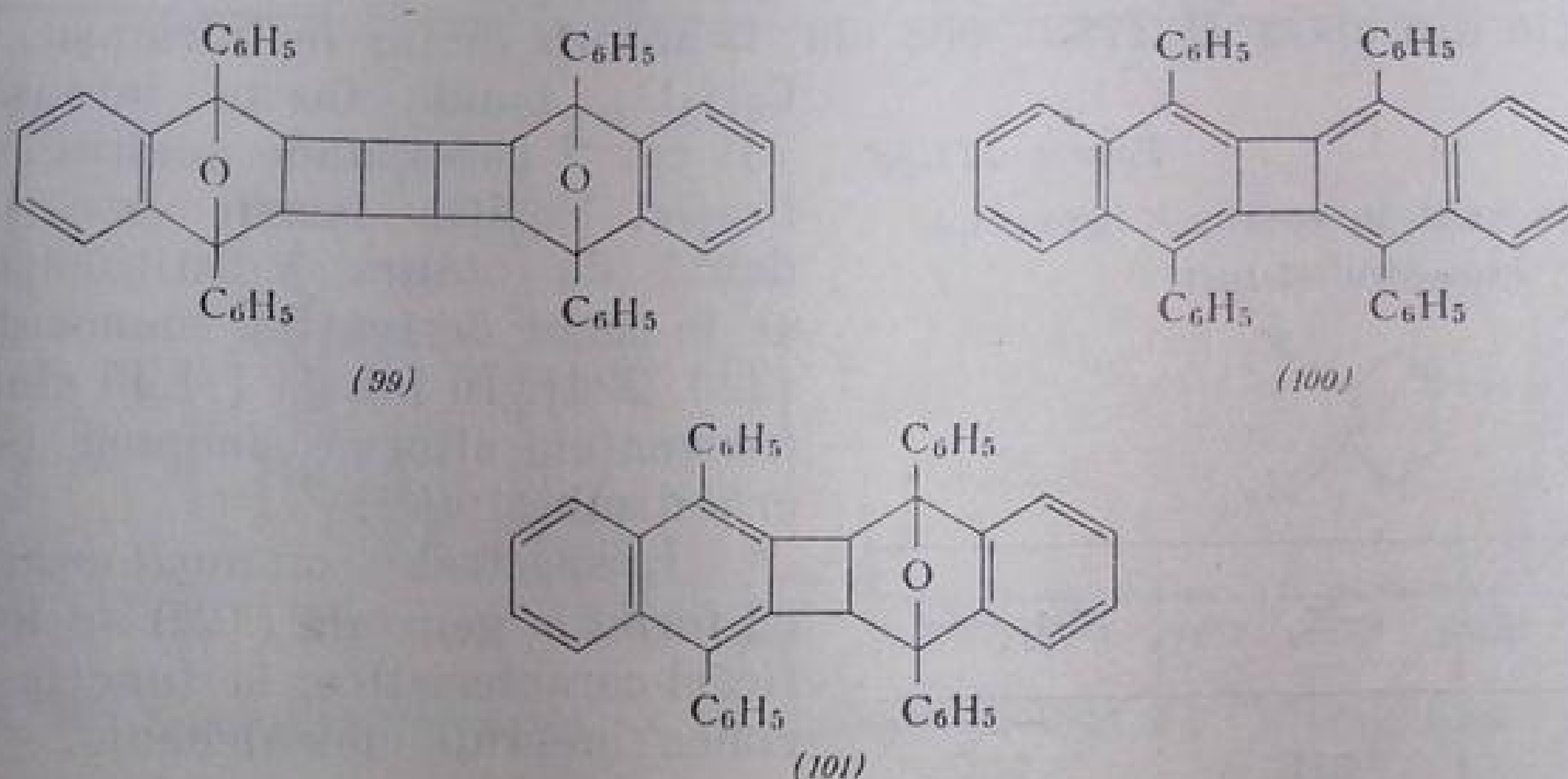
Freevențe γ_{CH} în benzeni monosubstituiți, cm^{-1}

$\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	
R	γ_{CH}	X	γ_{CH}
CH_3	730	Cl	742
CH_2CH_3	745	Br	740
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	740 ↓	NH_2	753
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	761 ↓	OCH_3	753
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	762 ∨	OH	751
C_6H_5	752		
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	735		

Pe de altă parte trebuie să se țină seamă că în regiunea $700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ absorb de asemenea compușii benzenici *meta*-disubstituiți și cei 1, 3, 5-trisubstituiți (v. fig. III.46), astfel încât prezența acestei benzi poate constitui o indicație a modului de substituție numai prin studierea spectrului în toate regiunile caracteristice (v. p. 266).

Banda de la $700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ este constantă chiar în compuși cu structură complicată. Astfel aductul difenil-benzofuranului cu *anti*-tricyclooctadiena (99), 1, 4, 5, 8-tetrafenil-dibenzobifeni-

lenul-2,3,6,7 (100) și *endoxo*-derivatului său (101) absorb intens la $698\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (fig. III.48) [230, 231]. Prezența acestei absorbții confirmă existența inelelor benzenice monosubstituite, în timp ce complicarea spectrului între 730 și 770 cm^{-1} se datorește suprapunerii benzilor corespunzătoare *mono*- și *orto*-disubstituției.



La o serie de compuși care conțin inele benzenice monosubstituite legate de o dublă legătură $C=C$, $C=N$ sau $N=N$, s-a observat că spectrele izomerilor *cis* conțin un număr mai mare de benzi față de izomerii *trans*, în regiunea $680\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. De exemplu, *trans*-azobenzenul absoarbe la 689 și 776 cm^{-1} (aspect tipic de nucleu benzenic monosubstituit), iar *cis*-azobenzenul absoarbe la 688 , 700 , 756 și 774 cm^{-1} . O comportare similară o au stereoisomerii stilbenului, azoxi-benzenului, benzaldoximei și ionului de benzen-diazotat. Fenomenul a fost atribuit unei perturbări vibraționale datorită unei împiedicări sterice la nivelul legăturilor CH din pozițiile *orto* [232].

(2) *Compuși disubstituiți ai benzenului*. Frecvențele benzilor atribuite vibrațiilor de deformare ale celor patru legături $C-H$ rămase în inelul benzenic disubstituit depind de poziția ocupată de aceste legături în moleculă și folosesc la stabilirea pozițiilor relative ale celor doi substituenți.

În seria alchil-benzenilor, numai derivații *meta*-disubstituiți prezintă două benzi: prima, la $690\text{--}710\text{ cm}^{-1}$, și a doua, la $770\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Prima bandă apare în aceeași regiune cu banda caracteristică monosubstituției (v. fig. III.46). Compușii *orto*-(1, 2)- și *para*-(1, 4)-disubstituiți au o singură bandă intensă

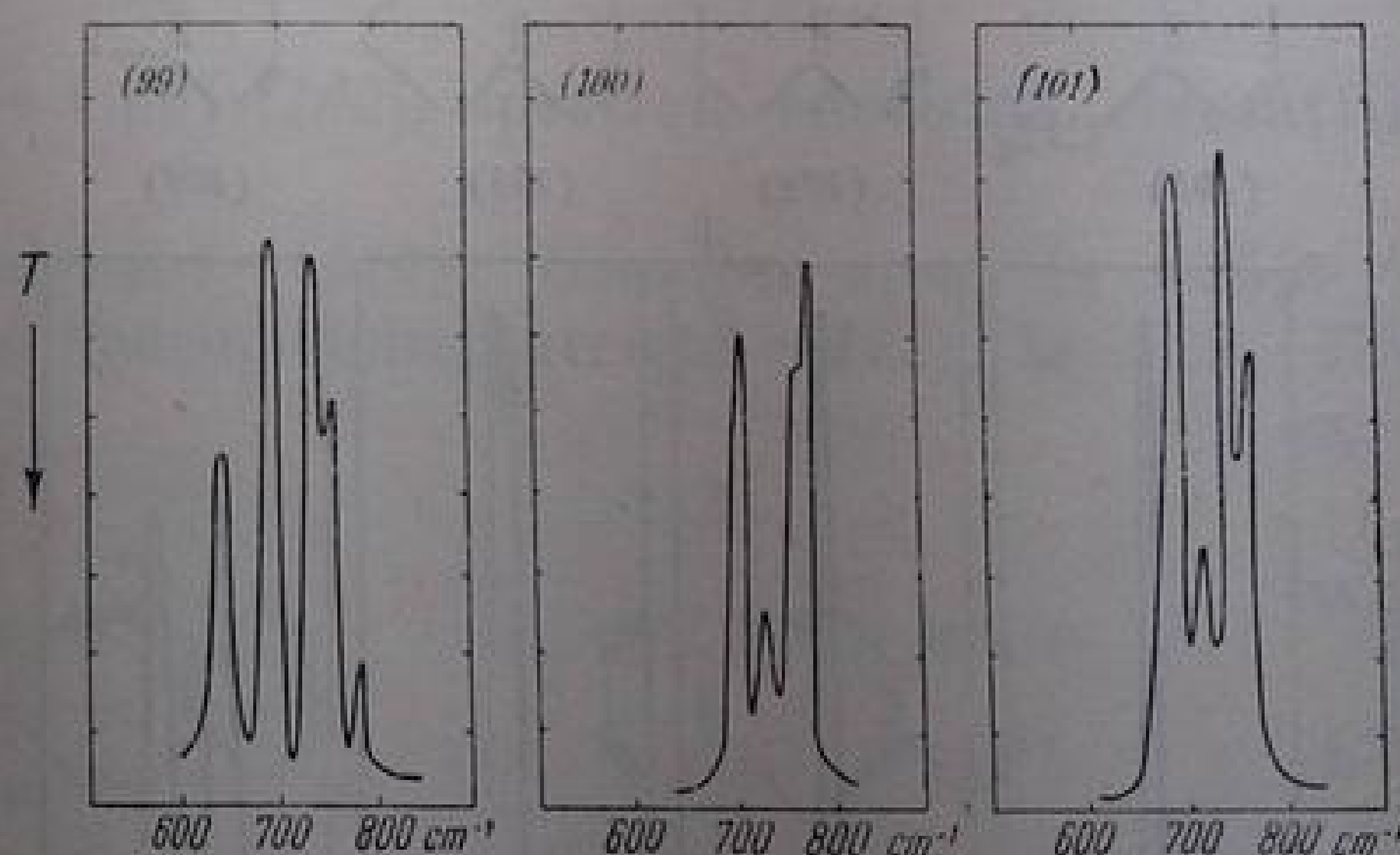


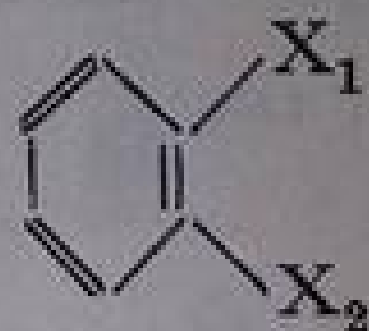
Fig. III. 48. Frecvențe caracteristice ale benzenului monosubstituit în sisteme polinucleare.

în această regiune. În compușii *orto* ea este situată între 740 și 760 cm^{-1} , iar în compușii *para*, între 810 și 830 cm^{-1} . Aceste absorbții caracteristice pot folosi, în majoritatea cazurilor, atât la stabilirea tipului de substituție, cât și la determinări cantitative.

În cazul substituenților monoatomici, identici, în poziția *orto*, s-au putut calcula frecvențele corespunzătoare vibrației γ CH. Numai modurile de vibrație din clasa B_2 (783—968 cm^{-1}) absorb intens în infraroșu. În *orto*-

Tabela III.45

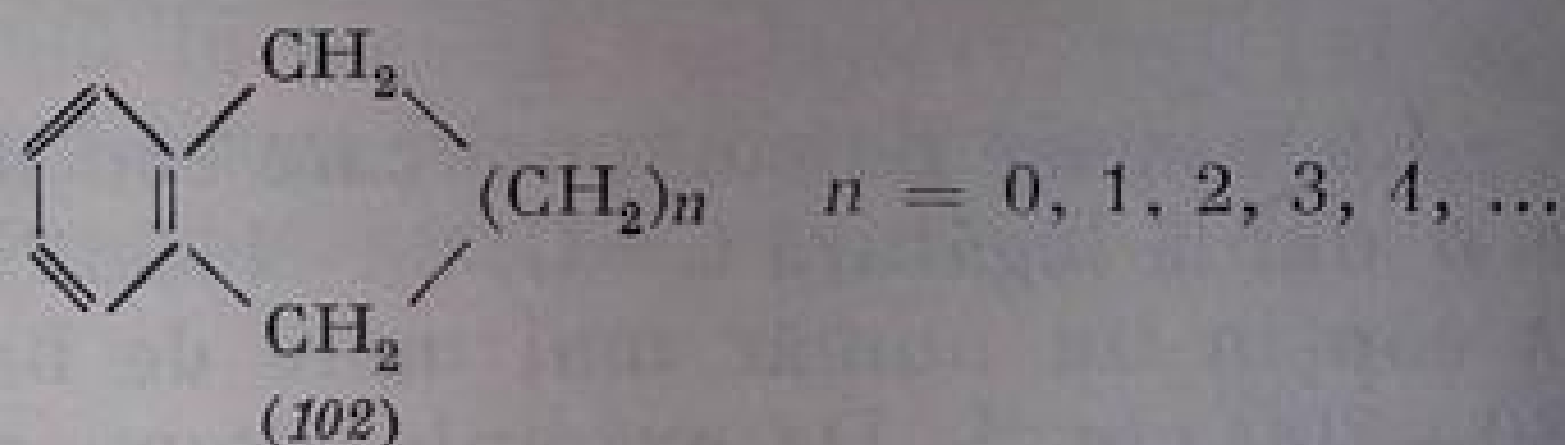
Frecvențe γ CH în compuși benzenici
orto-disubstituiți



X_1	X_2	γ CH, cm^{-1}
CH_3	CH_3	743
C_2H_5	C_2H_5	752
Cl	Cl	750
CH_3	NH_2	753
CH_3	OH	752

$\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$, banda foarte intensă de la 751 cm^{-1} corespunde acestui tip de vibrație. Poziția benzii este independentă de natura substituenților, ca și în cazul derivaților monosubstituiți [220, 224]. În tabela III.45 sînt redată frecvențele cîtorva compuși benzenici *orto*-disubstituiți.

În spectrele compușilor aromatici cu formula generală (102) au loc modificări caracteristice, în funcție de mărimea inelului cicloalchenic.



În cazul tetralinei (104) există o singură bandă intensă la 746 cm^{-1} , ca în *o*-xilen (103), ceea ce arată că închiderea unui ciclu netensionat nu modi-

fică vibrațiile γ CH din inelul benzenic [233]. Independența vibrației de tipul substituentului este tot mai limitată, pe măsură ce inelul cicloalchenic condensat este mai tensionat. În indan (105) apar două benzi, la 739 și 752 cm^{-1} ; în benzociclobutenă (106) separarea benzilor este și mai pronunțată: 714 și 781 cm^{-1} [234]. În fig. III.49 sînt redată frecvențele caracteristice și spectrele acestor sisteme fundamentale. 3,4,7,8-Dibenzotriciclo-[4, 2, 0, 0^{2,5}]-octadiena-3,7 (107) prezintă trei benzi: la 721 cm^{-1} , 747 cm^{-1} și 773 cm^{-1} , cea din mijloc fiind foarte intensă [235]. Această

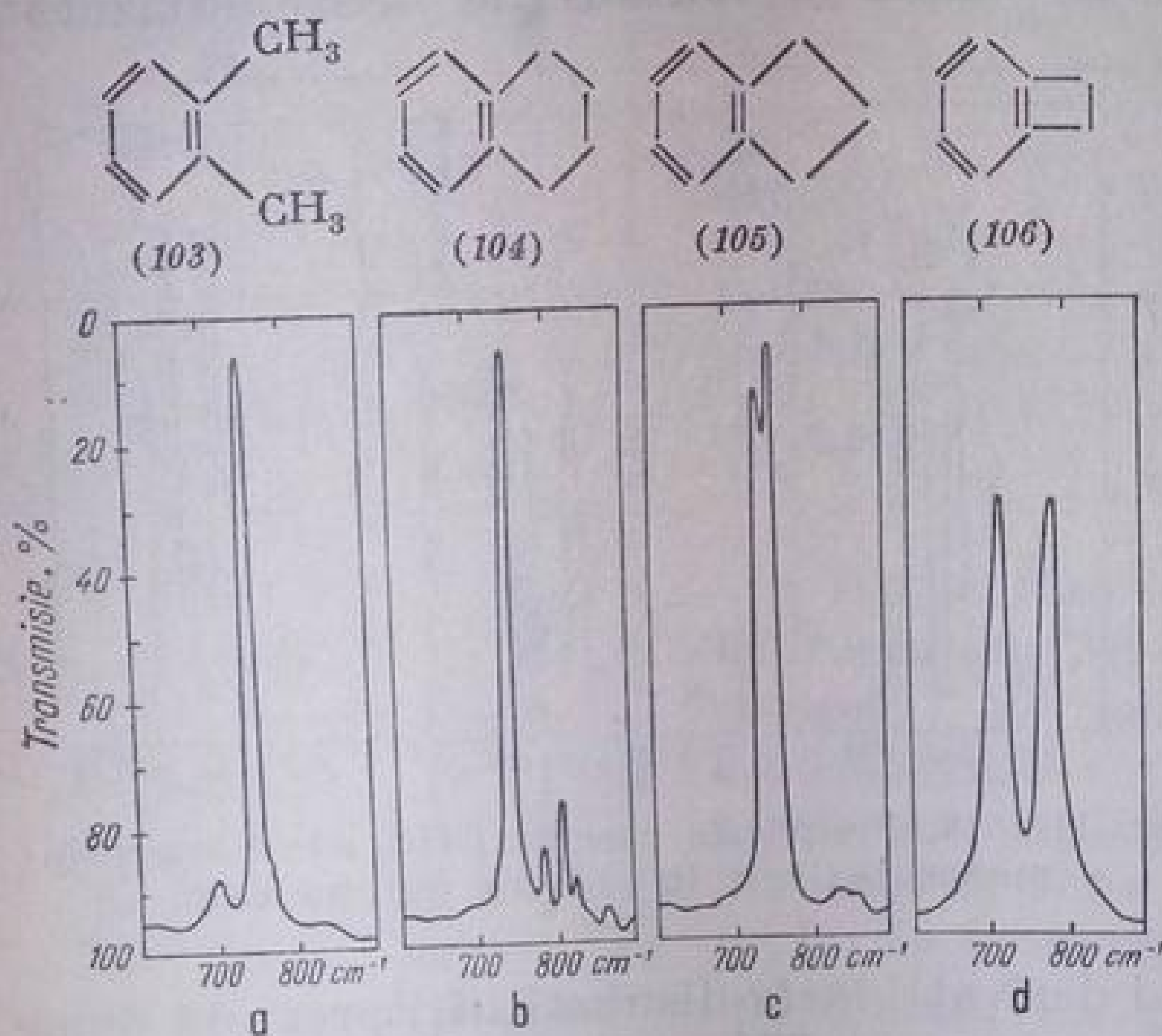


Fig. III. 49. Spectrul infraroșu al *o*-xilenului (a), tetralinei (b), indanului (c) și benzociclobutenei (d) în regiunea vibrațiilor de deformare γ CH.

grupă de benzi este considerată caracteristică sistemului benzociclobutenic din molecula dimerului triciclic al benzociclobutadienei (fig. III.50). Un aspect analog prezintă și alți compuși conținând scheletul benzociclobutenic. Astfel, în spectrul 3,4,7,8-dibenzobiciclo-[4,2,0]-octadienei-3,7 (108),

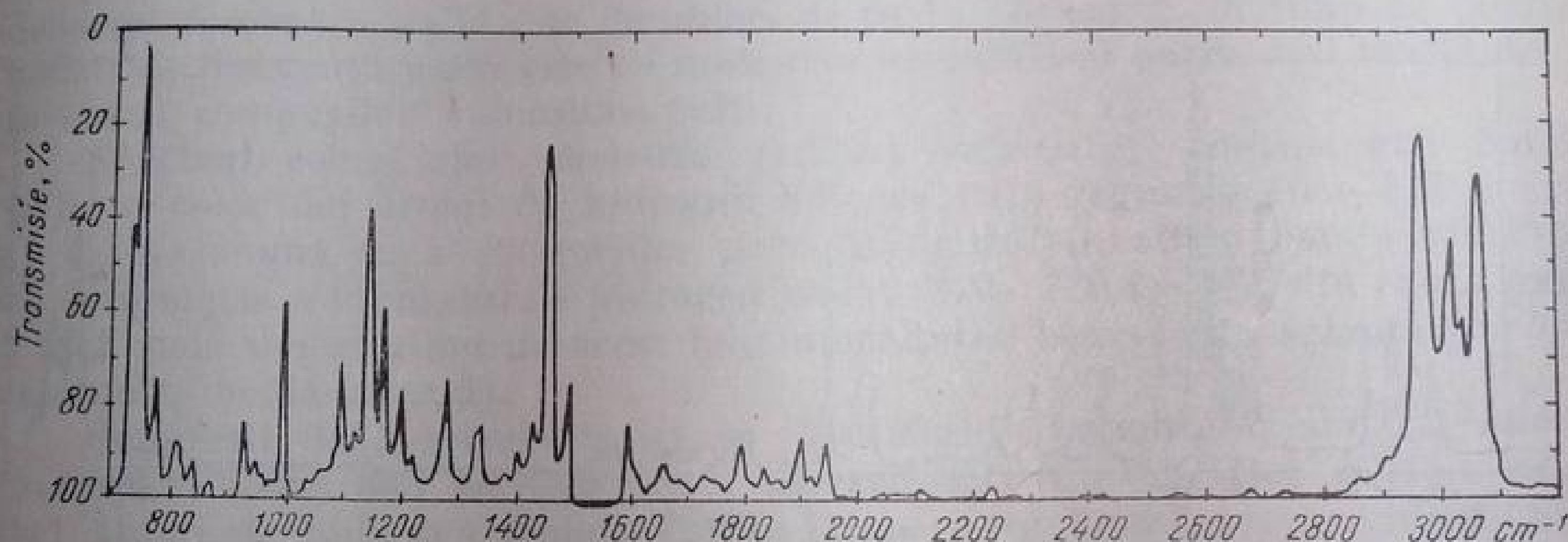
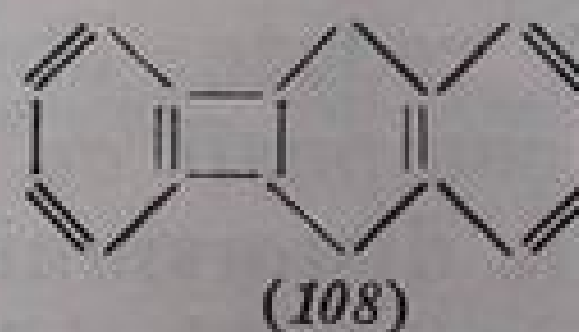
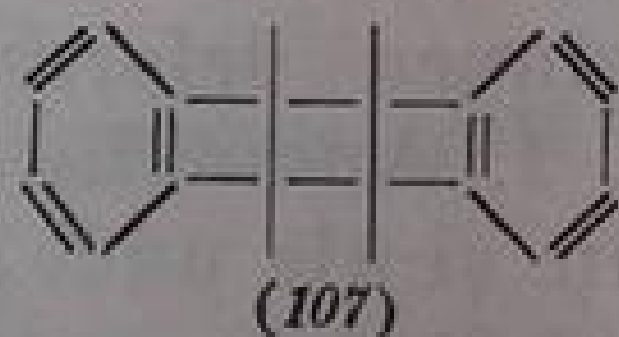


Fig. III. 50. Spectrul infraroșu al 3,4,7,8-dibenzotriciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadienei-3,7 (107).

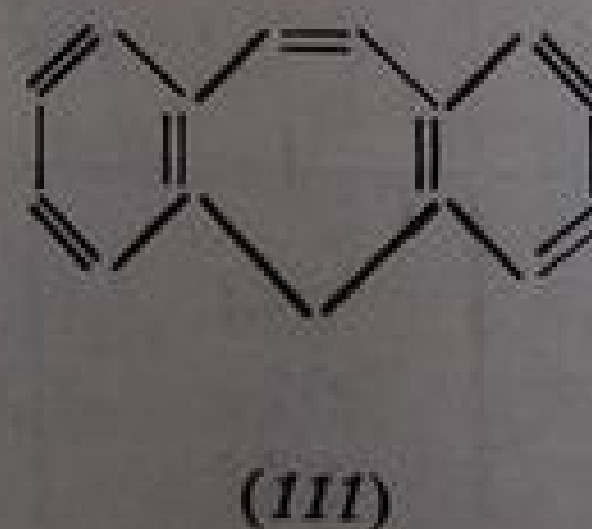
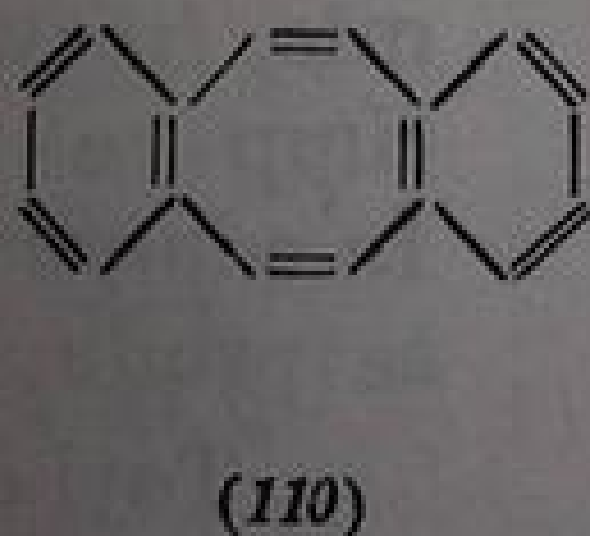
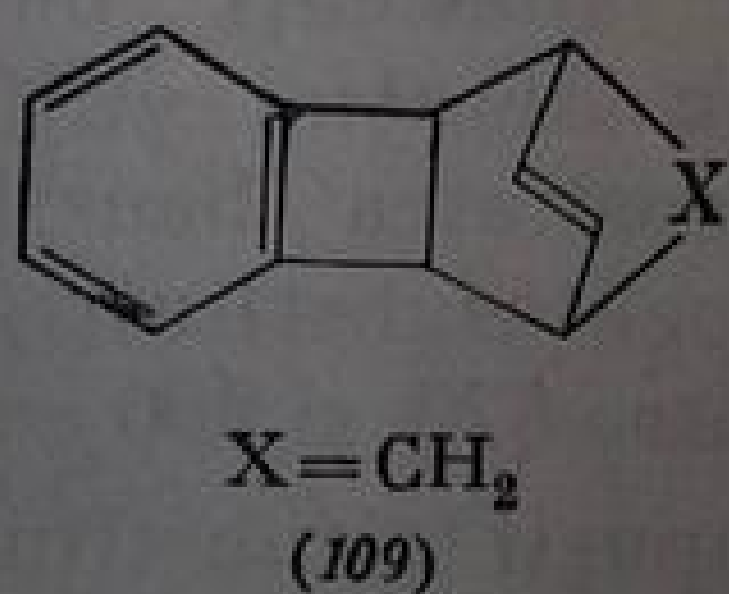
obținute prin condensarea *o*-chinodimetanului cu benzociclobutadiena, vibrațiile de deformare în afara planului ale atomilor de hidrogen din



ciclurile benzenice produc o grupă de benzi cu frecvențele de 730, 748 și 765 cm^{-1} [236, 237].

În sisteme mai complicate de tipul (109), spectrele confirmă atribuțiile de mai sus [230].

În 1,2,5,6-dibenzociclooctatetraenă (110), benzile apar la 755 și 776 cm^{-1} (fig. III.51), iar în dibenzocicloheptatrienă (111), la 729, 739, 760 cm^{-1} .



Compușii *meta*-disubstituiți prezintă două benzi în regiunea γCH , între 680 și 725 cm^{-1} și la 750—810 cm^{-1} [229]. La alchil-benzeni, limitele sînt cuprinse între 690 și 710 cm^{-1} și între 770 și 800 cm^{-1} [225]. Valoarea analitică a acestor benzi este limitată de faptul că în această regiune absorb atît compușii monosubstituiți, cît și cei 1, 2, 3-trisubstituiți.

Compușii *para*-disubstituiți prezintă o singură bandă la $800\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ [220]. Diferențierea de compușii *meta*-disubstituiți este posibilă datorită faptului că aceștia din urmă au o a doua bandă la frecvență mai joasă (v. mai sus și fig. III.46). Diferențierea de compușii 1,2,3,4-tetrasubstituiți se face prin compararea spectrelor în regiunea $1660\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ (v. fig. III.53).

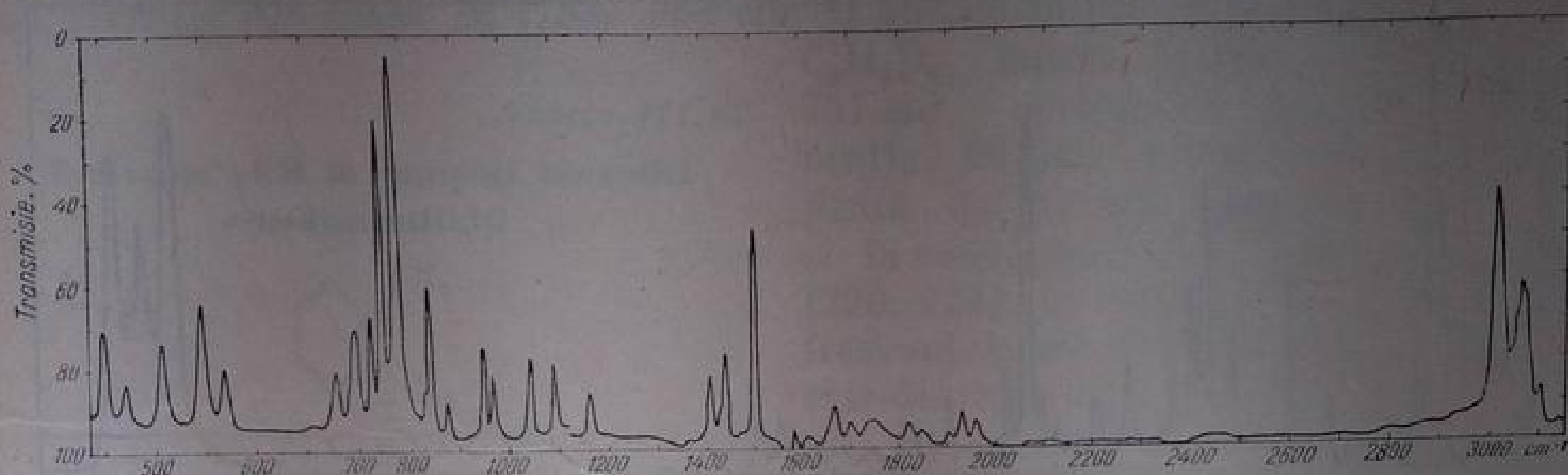
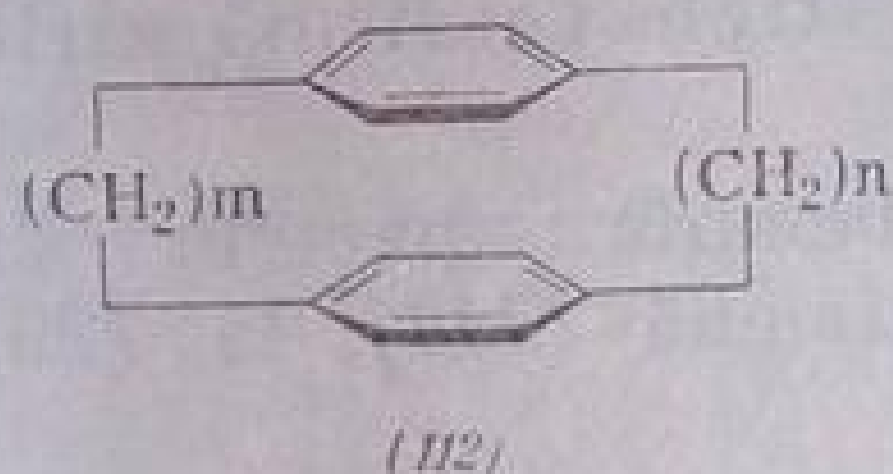


Fig. III. 51. Spectrul infraroșu al 1,2,5,6-dibenzociclooctatetraenei.

Sistemul macrociclic al paraciclofanului (112), în care cele două inele benzenice sînt unite în pozițiile *para* prin punți formate din 2—6 grupe metilen, prezintă anomalii în spectrele infraroșii și ultraviolet [238]. În tabela III.46 sînt redată absorbțiile din regiunea deformațiilor CH în afara planului la compușii cu $m=2$ și $n=2, 3, 4$. Anomaliile au fost interpretate ca efecte ale distorsiunii inelului benzenic și ale unei rezonanțe interstițiale datorită geometriei sistemului. Compusul în care $m=n=2$ are ciclurile slab distorsionate. Molecula cu $m=3$ și $n=6$ revine la planaritate și prezintă, în această regiune, un spectru similar analogilor aciclici (de exemplu 1,4-dietil-benzenul sau 4,4'-dimetil-dibenzilul).

Tabela III.46

Frecvențe γCH în paraciclofani [238]



m	n	cm^{-1}	
2	2	934	893
2	3	924	878
2	4	944	889

900 cm^{-1} (v. fig. III.46). Este de așteptat ca frecvența γCH cea mai joasă din această serie să aparțină compușilor 1,2,3-substituiți, ale căror inele conțin trei atomi de hidrogen adiacenți. Într-adevăr, toți acești compuși absorb intens la $760\text{--}780\text{ cm}^{-1}$; benzile lor se pot suprapune uneori cu ale compușilor *meta*-disubstituiți în care există de asemenea trei atomi de hidro-

3. Compușii polisubstituiți ai benzenului. Pe măsură ce numărul de atomi de hidrogen adiacenți devine mai mic, frecvența vibrației γCH crește, în timp ce intensitatea benzilor scade. În compușii pentasubstituiți, absorbția se produce între 870 și 900 cm^{-1} [239].

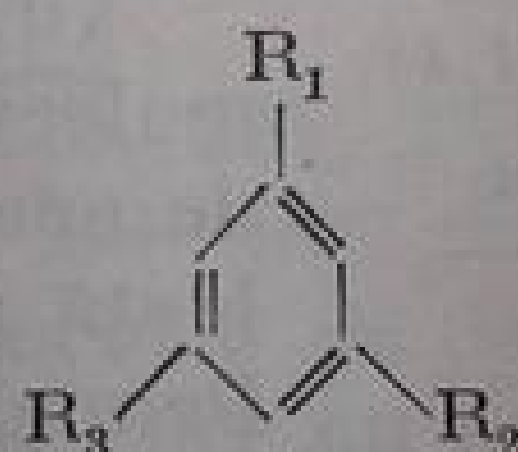
Toți compușii trisubstituiți au câte două benzi intense în regiunea 680--

gen alăturați. Cealaltă bandă, mai puțin intensă, care apare între 705 și 745 cm^{-1} , a fost atribuită (incert) unei vibrații de deformare a inelului benzenic (ΦCC) analogă cu cea din compușii monosubstituiți (690—710 cm^{-1}), *meta*-disubstituiți (690—710 cm^{-1}) și 1,3,5-trisubstituiți (680—700 cm^{-1}). Cu puține excepții, valoarea analitică a celor două benzi este satisfăcătoare, deoarece frecvența γCH este de obicei de peste 770 cm^{-1} , în timp ce poziția benzii de frecvență joasă este cu mult mai variabilă și puțin mai înaltă decât în cazul compușilor monosubstituiți.

Spectrul compușilor *asimetric* (1,2,4-) substituiți conține atât banda γCH a celor doi atomi de hidrogen adiacenți (în regiunea 805—825 cm^{-1} , aproape comună cu a compușilor *para*-disubstituiți), cât și banda vibrației de deformare a atomului de hidrogen izolat (870—885 cm^{-1}); din cauza existenței unui singur atom de acest fel, intensitatea benzii este scăzută (medie, cel mult medie-intensă).

Compușii 1,3,5-trisubstituiți ai benzenului prezintă o singură bandă principală între 835 și 874 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației γCH a celor trei atomi de hidrogen izolați [240]. Intensitatea benzii este, evident, mai mare decât în cazul compușilor 1,2,4-substituiți, iar frecvența este, în general, puțin mai joasă. La identificarea compușilor *simetric*-trisubstituiți contribuie esențial vibrația de deformare în afara planului a inelului aromatic (ΦCC) de la 680—700 cm^{-1} . În spectrul infraroșu al mesitilenei apare o

Tabela III.47

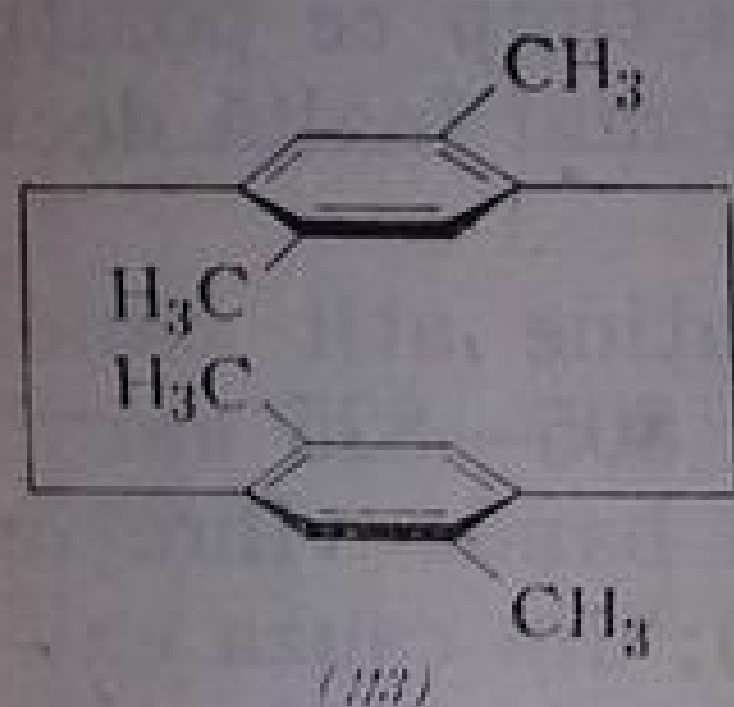
Frecvențe γCH în 1,3,5-trialchil-benzeni (în cm^{-1})

R_1	R_2	R_3	γCH
CH_3	CH_3	CH_3	835
CH_3	CH_3	C_2H_5	845
CH_3	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	846
CH_3	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	847
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	865
CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	857
CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	858
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	870
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	874

bandă intensă la 835 cm^{-1} , însoțită de o alta, mai slabă, la 881 cm^{-1} . Absorbția de la 687 cm^{-1} (ΦCC) permite punerea în evidență a compușilor *simetric* trisubstituiți.

În compușii 1,3,5-trialchil-substituiți, frecvența benzii γCH crește o dată cu mărirea numărului de atomi de carbon din catenă, cum și cu mărirea volumului grupei alchil (tabela III.47).

Se observă o deplasare spre frecvențe mai înalte și în inelele benzenice distorsionate din sistemul paraciclofanic. Vibrația atomilor de hidrogen izolați, rămași la inelele benzenice din compusul (113), are loc la frecvența de 906 cm^{-1} [241]. Banda de la 710 cm^{-1} se datorește vibrației inelului distorsionat; în compusul analog nesubstituit banda apare la 725 cm^{-1} .



Pentru caracterizarea tetra- și penta-substituției nucleului benzenic există un număr relativ mic de exemple. Atribuțiile din regiunea $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, confirmate în oarecare măsură prin aceste exemple, rămân încă nesigure.

3. Vibrații de deformare în plan ale legăturilor CH (βCH). Spectrele compuşilor aromatici conțin în regiunea $950\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$ o serie de benzi de intensitate relativ slabă, caracterizate prin forma lor ascuțită. Aceste benzi corespund în mare parte vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor CH din nucleu [220]. Importanța lor analitică este diminuată atât de intensitatea slabă cât și de faptul că în regiunea respectivă se produc numeroase absorbții ($\nu\text{C—C}$, $\nu\text{C—O}$ etc.); ele pot fi, totuși, utile în confirmarea observațiilor făcute în celelalte regiuni.

Din datele existente rezultă că se pot stabili, în oarecare măsură, limitele unor domenii caracteristice diferitelor moduri de substituție (v. tabela III.48).

Identificarea unui anumit tip de substituție în cadrul fiecărei grupe din tabela III.48 nu este practic posibilă decât prin considerarea absorbțiilor din celelalte regiuni caracteristice ale spectrului.

Tabela III.48

Grupe de benzi în regiunea $960\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$

Benzen substituit în pozițiile:	Frecvențe, cm^{-1}
1, 2; 1, 4; 1, 2, 4	1000—1070 ¹ 1090—1125 1175—1225
1, 3; 1, 2, 3; 1, 3, 5	1000—1070 1070—1110 ² 1125—1175
1, 2; 1, 2, 3; 1, 2, 4	960—1000 ³

¹ Două benzi; ² nu apare în 1,3,5; ³ o bandă.

d. Vibrații de valență C—C. În molecula de benzen există trei nivele de energie asociate cu vibrațiile de valență ale atomilor de carbon din inel. Primele două (E_{2g} , 1585 cm^{-1} și E_{1u} , 1485 cm^{-1}) sînt dublu degenerate; cel de-al treilea nivel nu este încă bine determinat. Singurul mod de vibrație νCC activ în infraroșu (E_{1u}) are frecvența de 1485 cm^{-1} .

Pierderea simetriei D_{6h} în compușii substituiți face ca și celelalte vibrații de valență C—C ale scheletului benzenic să fie active în infraroșu. Astfel, în compușii monosubstituiți (grupa punctuală C_{2v}), cele două componente ale

vibrației dublu degenerate E_{2g} (1585 cm^{-1}) se scindează în două vibrații active din speciile A_1 și B_1 (v. fig. III.52); scindarea nu este întotdeauna suficient de pronunțată și, în spectrele multor compuși, apare o singură bandă care cuprinde ambele absorbții. În unele cazuri, pe banda principală apare un umăr, iar în alte cazuri, absorbțiile sînt distincte. Separarea celor două nivele este mult mai accentuată în cazul vibrațiilor dublu degenerate de la 1485 cm^{-1} (E_{1u}) făcînd ca în spectrul infraroșu să apară o bandă intensă la 1499 cm^{-1} .

(probabil datorită vibrației de tip A_1) și o a doua, la 1451 cm^{-1} (componenta de tip B_1).

Benzile νCC pot fi observate și la compuși cu substituție mai înaintată. Astfel, în spectrele acestor compuși apar, în regiunea $1450\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, patru benzi de absorbție principale, dintre care cele de la circa 1500 și 1600 cm^{-1}

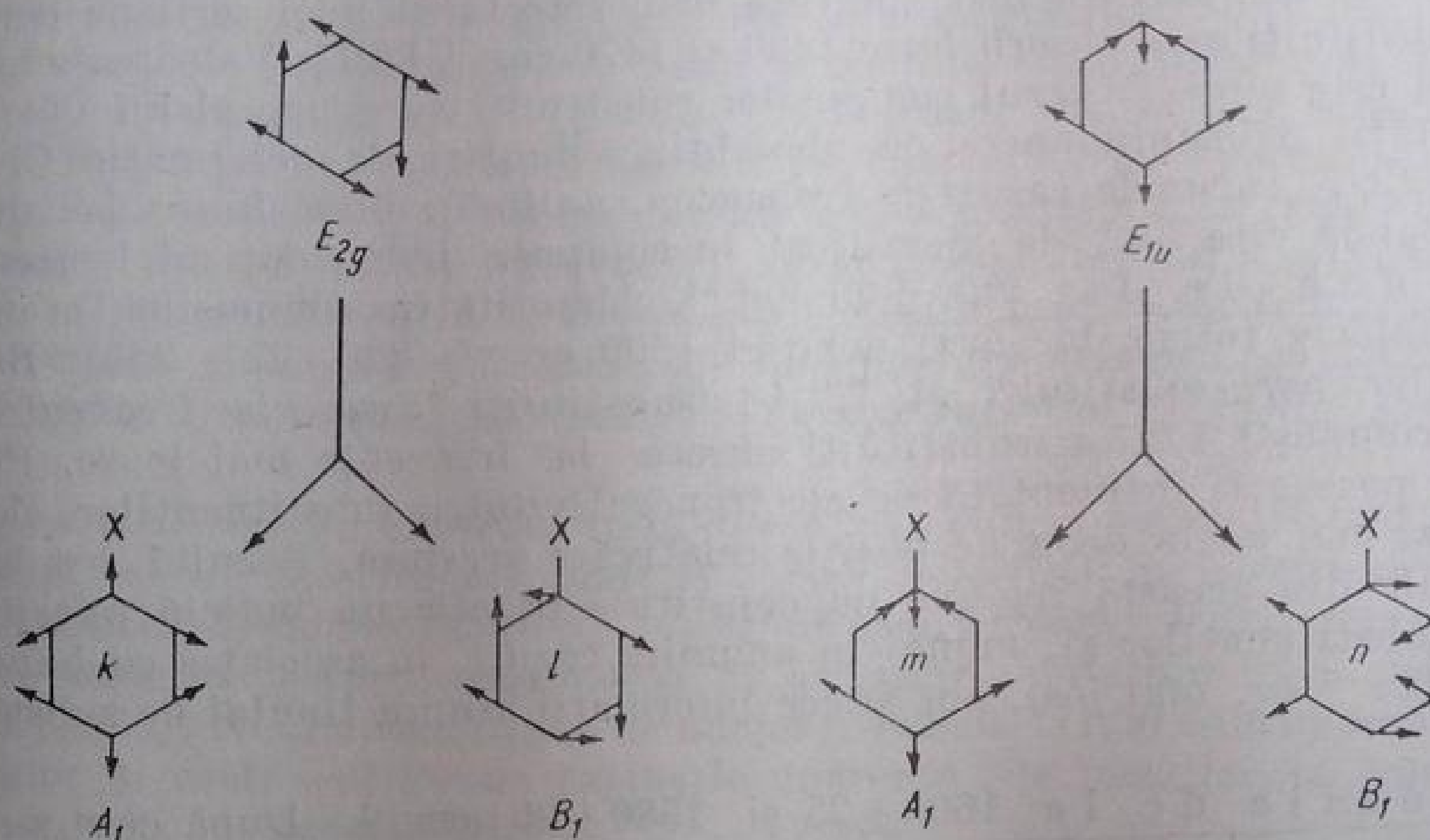


Fig. III. 52. Scindarea modurilor degenerate la trecerea de la simetria D_{6h} la simetria C_{2v} (v. și fig. III. 43 și III. 45).

sînt deosebit de caracteristice [220, 221, 229, 233, 242, 243]. Corelate cu benzile din regiunile $3000\text{--}3100$ și $680\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, aceste benzi folosesc la identificarea inelului aromatic. Absorbția de la 1500 cm^{-1} deosebește hidrocarburele aromatice de cele alchenice care nu prezintă benzi $\nu\text{C}=\text{C}$ la o frecvență atît de joasă. În tabela III.49 se prezintă poziția benzilor din regiunea $1450\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ în compuși mono- și disubstituiți ai benzenului.

Tabela III.49

Frecvențe νCC (cm^{-1}) în compuși mono- și disubstituiți ai benzenului [220]

Modul de substituție			
mono	orto	meta	para
$1451 \pm 12i$	$1445 \pm 8i$	$1447 \pm 15m$	$1450 \pm 10m$
$1499 \pm 7fi$	$1490 \pm 11i$	$1499 \pm 7fi$	$1512 \pm 12fi$
$1588 \pm 9s^1$	$1575 \pm 9^1\text{ var}$	$1590 \pm 7i^1$	$1571 \pm 11s^1$
$1606 \pm 7m^1$	$1609 \pm 10^1\text{ var}$	$1611 \pm 9i^1$	$1620 \pm 8m^1$

¹ În mulți compuși, aceste benzi de absorbție sînt contopite într-o singură bandă.

Notațiile din tabelă au următoarele semnificații: *fi* = foarte intensă, *i* = intensă, *m* = medie, *s* = slabă, *var* = variabilă.

Din datele prezentate în această tabelă rezultă că de la o clasă de compuși la alta, poziția benzilor variază mai puțin decît intensitatea lor. Mediile aproximative ale frecvențelor cuprinse în tabelă sînt: 1450 , 1500 , 1580 și

1610 cm^{-1} . În cele ce urmează se face o scurtă descriere a celor patru domenii în care apar benzile ν_{CC} .

Banda de la $1450 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Ipoteza existenței unei vibrații ν_{CC} în regiunea 1450 cm^{-1} [244] a fost confirmată în urma studierii amănunțite a unui număr mare de compuși de substituție ai benzenului [220, 221, 245]. Limitele domeniului au fost stabilite prin cercetarea unei serii de compuși monosubstituiți care absorb între 1439 și 1470 cm^{-1} [221]. Valoarea analitică a benzii este mică în cazul compușilor substituiți cu grupe alchil din cauza posibilității de suprapunere cu absorbția vibrației de deformare CH din grupele CH_2 . În unele cazuri (nitrobenzen, anilină), intensitatea benzii este mică. Banda este ușor de identificat în compușii halogenați ai benzenului.

Banda de la $1500 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$. Majoritatea compușilor aromatici absorb relativ intens în jurul poziției 1500 cm^{-1} [220, 221, 245]. Benzile compușilor *para*-substituiți și 1,2,4-trisubstituiți apar la frecvențe mai înalte; compușii 1,2,3-trisubstituiți absorb la frecvențe mai joase. Poziția benzilor pare a fi influențată de electronegativitatea substituenților, dar, în orice caz, mai puțin decât de poziția relativă a acestora. Rezultă, așadar, că absorbțiile din această regiune nu constituie practic un indiciu referitor la natura substituenților și, numai în anumite cazuri, în asociație cu banda de la 1600 cm^{-1} (v. mai jos), pot aduce informații asupra tipului de substituție [225].

Benzile de la 1600 ± 25 și $1580 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. După cum s-a arătat, în compușii substituiți scindarea benzii fundamentale dublu degenerate E_{2g} din benzen este de multe ori insuficientă pentru a se putea observa distinct benzile corespunzătoare. Separarea lor este însă accentuată în cazul conjugării inelului aromatic cu duble legături $\text{C}=\text{C}$ [242] sau $\text{C}=\text{O}$ [246] și este însoțită de o creștere considerabilă a intensității benzii de la 1580 cm^{-1} . Banda de la 1600 cm^{-1} este foarte constantă în compușii monosubstituiți ($1600 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$); frecvența ei scade în compușii 1,2,3-trisubstituiți și crește în compușii *para*-substituiți. În general, deplasările benzii într-un sens sau altul au loc concomitent cu ale benzii de la 1500 cm^{-1} . Până la un anumit grad, influența substituenților electronegativi se manifestă prin deplasarea benzii către limita inferioară dată [221]. Cu excepția câtorva compuși în care se deplasează către frecvențele extreme ale domeniului [247 a], banda de la 1600 cm^{-1} , ca și cea de la 1500 cm^{-1} , este puțin influențată (pozițional) de natura substituenților; poziția relativă a acestora pare să aibă, în unele cazuri, un rol mai important în deplasarea (de altfel nu prea mare) a benzii.

Modificările de poziție ale benzilor de la 1450 — 1650 cm^{-1} sînt însă mult mai puțin importante decât variațiile de intensitate observate de la un tip la altul. Dacă se consideră exemplele compușilor care aparțin grupei punctuale C_{2v} (mono- sau *para*-disubstituiți) se pot discuta cauzele principale care conduc la variația intensității benzilor [247].

În cazul substituenților care produc numai o perturbare neînsemnată în repartiția sarcinilor din inel, vibrațiile *c* și *d* (fig. III.45) ar trebui să dea loc unor absorbții slabe, în timp ce vibrațiile *e* și *f* provenind din fundamentală E_{1u} , activă în infraroșu, ar trebui să împartă între ele intensitatea absorbției corespunzătoare a benzenului nesubstituit.

Dacă, prin caracterul său, substituentul poate să aducă o modificare a repartiției sarcinilor în nucleul aromatic, această modificare nu poate fi decât simetrică în raport cu planul σ_v , perpendicular pe planul moleculei; evident, cele mai influențate (din punctul de vedere al intensității absorbțiilor) vor fi, în acest caz, vibrațiile de tip A_1 (fig. III.45, *c* și *e*).

Pe de altă parte, modificarea relativă a intensităților va fi mai mare în *c* și *d* decât în *e* și *f*, deoarece însăși activitatea vibrațiilor *c* și *d* este dependentă de existența lui X (și a lui Z, în cazul compuşilor *para*-disubstituiți). Rezultă că cea mai mare variație de intensitate în raport cu perturbarea repartiției sarcinilor în nucleul aromatic este de așteptat în cazul absorbției datorite vibrației *c* ($1600 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$); variația este mai puțin mică pentru *d* și *e* și relativ mică pentru *f*. Intensitatea absorbțiilor datorite vibrațiilor *c* și *d* ar trebui să crească mai mult sau mai puțin continuu o dată cu creșterea perturbării sarcinilor; la vibrația *e* natura variației nu poate fi prevăzută.

Pentru confirmarea experimentală a acestor ipoteze s-au ales trei grupe de compuși în care substituenții sînt: 1) donori puternici de electroni (efect $+E$; NR_2 , OR); 2) donori slabi de electroni (substituenți legați de nucleu printr-un atom de carbon saturat) și 3) acceptori puternici de electroni (efect $-E$; $\text{C}=\text{O}$, NO_2 , direct legate de nucleu). Tabela III.50 cuprinde mediile frecvențelor și coeficienților de extincție aparentă ale benzilor la compuşii monosubstituiți ai benzenului.

Tabela III.50

Mediile frecvențelor și coeficienților de extincție aparentă $\epsilon^{(a)}$ în $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ [247]

R	Modul de vibrație							
	$A_1(c)$		$B_1(d)$		$A_1(e)$		$B_1(f)$	
	cm^{-1}	$\epsilon^{(a)}$	cm^{-1}	$\epsilon^{(a)}$	cm^{-1}	$\epsilon^{(a)}$	cm^{-1}	$\epsilon^{(a)}$
Donor puternic de electroni	1603	200	1586	60	1498	155	1451	30
Donor slab de electroni	1605	15	—	—	1495	40	1454	45
Hidrogen ¹	(1585) ¹	0	(1585) ²	0	(1481)	(40)	(1481)	(40)
Acceptor de electroni	1604	50	1585	35	1489	15	1451	55

¹ În benzen, cite o singură bandă la 1585 cm^{-1} (fundamentală E_{2g} , activă în Raman) și 1481 cm^{-1} (E_1 , activă în infraroșu); pentru claritatea comparației, intensitatea benzii E_1 ($\epsilon^{(a)}=80$) a fost egal distribuită celor două componente.

² Frecvențe din spectrul Raman.

Așa cum s-a prevăzut, cele mai mari variații s-au observat în cazul vibrației *c*, iar cele mai mici, în cazul vibrației *f*. Modificările relative de intensitate sînt mai mari pentru *c* și *d* decât pentru *e* și *f*. Intensitatea benzii de la 1500 cm^{-1} pare să crească pentru orice substituent donator de electroni atașat direct la nucleu. În sistemele neconjugate, benzile din regiunea $1450\text{—}1650 \text{ cm}^{-1}$ sînt deseori puțin intense; banda de la 1500 cm^{-1} este în general mai intensă. În toți compuşii în care nucleul aromatic este conjugat cu o

dublă legătură ($C=C$, $C=O$, NO_2 etc.), intensitatea benzilor, în special a celor de la $1580-1600\text{ cm}^{-1}$, crește; intensitatea benzii de la 1500 cm^{-1} este ușor diminuată (intensitatea ei coboară sub intensitatea benzilor de la $1580-1600\text{ cm}^{-1}$). În unele cazuri, banda de la 1600 cm^{-1} devine atât de intensă, încât depășește pe cea a grupei carbonil, iar dacă aceasta este implicată într-o legătură de hidrogen, deplasarea benzii corespunzătoare nu mai poate fi determinată cu suficientă precizie pentru a constitui un criteriu în aprecierea gradului de asociere al moleculei.

[f.] Vibrații de inel. În molecula de benzen au loc vibrații de ansamblu ale atomilor de carbon care alcătuiesc inelul aromatic; acestea sînt cunoscute sub denumirea de *vibrații de inel*. Din cauza simetriei moleculare, toate vibrațiile de inel ale benzenului sînt inactive în infraroșu. În compuși de substituție, ele produc absorbții, dintre care unele sînt caracteristice. Astfel, vibrația *p* din fig. III.45, care sugerează o mișcare de „respirație” a nucleului, are o frecvență relativ constantă ($1000 \pm 10\text{ cm}^{-1}$) și apare, cu intensitate variabilă, în compuși monosubstituiți, *meta*-disubstituiți și în majoritatea celor trisubstituiți, completînd aspectul caracteristic al vibrațiilor din regiunea $900-1225\text{ cm}^{-1}$ (v. p.278). Poziția benzii este influențată de substituenții din pozițiile *orto* și *para*, astfel încît absorbția nu mai poate fi identificată. Vibrația de deformare în plan ($\alpha\text{-C-C-C}$) a inelului aromatic (fig. III.45,s) produce o absorbție slabă la $620 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ în spectrele compușilor monosubstituiți. Una dintre cele mai caracteristice benzi aromatice, ușor de identificat în compuși monosubstituiți ($697 \pm 11\text{ cm}^{-1}$), *meta*-disubstituiți ($690 \pm 15\text{ cm}^{-1}$) și 1,3,5-trisubstituiți ($690 \pm 2\text{ cm}^{-1}$), este datorită vibrației de deformare în afara planului a inelului benzenic (ΦCC), reprezentată în fig. III.45, v. Așa cum s-a arătat, această bandă are o importanță deosebită în caracterizarea tipului de substituție a compușilor aromatici. O a doua vibrație de deformare a inelului, în afara planului (fig. III.43, v. p.268), apare în regiunea 400 cm^{-1} . Se pare că o dată cu progresele tehnice care permit investigarea regiunilor de joasă frecvență se vor putea stabili noi absorbții caracteristice compușilor aromatici; acestea ar fi datorite unei participări vibraționale apreciabile a legăturilor substituent-inel [230, 248, 249]. În tabela III.51 sînt redată frecvențele unor derivați ai benzenului în regiunea $250-650\text{ cm}^{-1}$.

Tabela III.51

Frecvențele unor compuși monosubstituiți ai benzenului în regiunea $250-650\text{ cm}^{-1}$

Compusul	Frecvențe, cm^{-1}			
Benzen	610 s,	403 fs		
Clor-benzen	616 s,	467 i,	415 i,	297 i
Brom-benzen	615 s,	458 fi,	314 m	
Toluen	633 s,	521 s,	465 i,	347 m

[g.] Absorbții caracteristice în regiunea $1660-2000\text{ cm}^{-1}$. Benzile de combinație (prin însumare) și armonicele vibrațiilor $\gamma\text{ CH}$ din regiunea $680-1000\text{ cm}^{-1}$ apar, cu intensități slabe, între 1660 și 2000 cm^{-1} [250-252].

După cum s-a arătat, benzile din regiunea 680—900 cm^{-1} sînt caracteristice diferitelor tipuri de substituție (v. p. 271); rezultă că și armonicele sau benzile de combinație corespunzătoare trebuie să constituie aspecte tipice care pot fi corelate cu modul de substituție a inelului. Ca și fundamentalele lor, aceste benzi nu sînt practic influențate de natura substituenților.

În general, compușii aromatici prezintă mai multe benzi în regiunea 1660—2000 cm^{-1} decît majoritatea celorlalți compuși organici. Aceste benzi sînt însă de mică intensitate ($\epsilon^{(a)} \approx 5$) și pentru studiul regiunii este necesar să se lucreze cu filme lichide de grosime apreciabilă (0,1 mm) sau cu straturi groase (1 mm) de soluții concentrate (circa 10%), ținîndu-se seamă, în acest din urmă caz, de necesitatea unei compensări corecte a absorbției dizolvantului (v. prepararea probelor la p. 154).

În fig. III.53 se redă aspectul caracteristic al absorbției compușilor aromatici în regiunea 1660—2000 cm^{-1} . Simplificarea aspectului spectrului la compușii mai simetrici sau cu substituție înaintată se explică prin micșorarea numărului frecvențelor fundamentale active γCH .

Ținînd seamă de originea și de semnificația benzilor din această regiune se poate afirma că numărul și intensitatea lor constituie elemente de analiză mai importante decît pozițiile pe care le ocupă. Astfel, în spectrele compușilor monosubstituiți apar întotdeauna patru benzi a căror intensitate scade spre frecvențe joase. Mici excepții fac clor- și brom-benzenul, fenolul etc., în care au loc unele modificări în pozițiile benzilor și în distribuția intensităților; aceste modificări sînt însă limitate și aspectul general al regiunii este foarte apropiat de cel standard (v. fig. III.53). Este important faptul că modificările poziției și intensității datorite unor substituenți nu duc la aspecte asemănătoare cu cele caracteristice altor tipuri de substituție; ele păstrează, în general, caracteristicile tabloului standard.

Folosirea regiunii 1660—2000 cm^{-1} în scop analitic poate fi îngreuiată sau exclusă fie prin apariția unor fundamentale sau a altor armonice, fie prin influența manifestată de anumiți substituenți. Cea mai importantă fundamentală care poate să apară între 1660 și 2000 cm^{-1} este aceea a grupei carbonil; banda $\nu\text{C}=\text{O}$, extrem de intensă, acoperă în cea mai mare parte această regiune. Apariția unei armonice

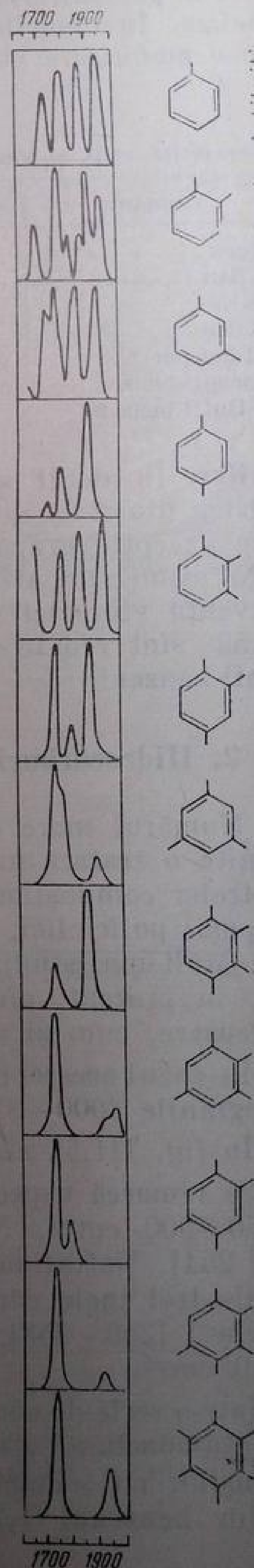


Fig. III. 53. Aspectul caracteristic al regiunii 1660—2000 cm^{-1} în compuși aromatici mononucleari substituiți.

„străine“ (de exemplu armonica fundamentalei 910 cm^{-1} din stiren (v. p. 243) este, în general, ușor de recunoscut și, de cele mai multe ori, nu stînjenește analiza. În cazurile de monosubstituție cu fluor, eteri sau cu grupe NO_2 are loc o modificare considerabilă a aspectului regiunii, fără să apară însă un tablou asemănător cu al celorlalte tipuri de substituție, care ar putea duce la confuzii.

Tabela III.52

Frecvențe νCH saturat (cm^{-1}) în alchil-benzeni

Compusul	νCH_3 sim	νCH_3 asim	νCH_2
Toluen	2867	2919	
<i>o</i> -Xilen	2851	2919	
<i>m</i> -Xilen	2856	2915	
<i>p</i> -Xilen	2865	2916	
Etil-benzen	2890	2968	2930
Izopropil-benzen	2864	2971	2923
<i>terf</i> -Butil-benzen	2870	2962	

Pentru o cît mai eficace utilizare a regiunii $1660\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ este recomandabil ca fiecare laborator să înregistreze cu propriul său aparat aspectele standard ale diferitelor tipuri de substituție.

[h.] Vibrațiile legăturilor CH din catenele alchil-benzenilor.

În alchil benzeni, vibrațiile de valență CH ale grupelor metil și metilen din catenele laterale se produc la frecvențele normale din alcani. Face excepție grupa CH_3 , legată direct de nucleul aromatic: vibrația de valență asimetrică are o frecvență cu $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ mai joasă decît în alcani; frecvența vibrației simetrice este diminuată cu $7\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ [222]. În tabela III.52 sînt redată frecvențele νCH din grupele CH_2 și CH_3 la o serie de alchil-benzeni.

2. Hidrocarburi aromatice polinucleare

Numărul mare de hidrocarburi care se încadrează în această clasă nu permite o tratare unitară a acestui domeniu. Relațiile obținute în studiul spectrelor compușilor aromatici mononucleari nu pot fi transpuse integral la compușii policiclici, dată fiind complexitatea și diversitatea structurii acestora. Mult mai studiate decît spectrele infraroșii sînt spectrele în ultraviolet care, în prezent, oferă criterii precise pentru caracterizarea sistemelor de condensare, cum și a diferitelor particularități structurale.

În cazul acestei clase de compuși apar, de asemenea, și benzi caracteristice în regiunile $3000\text{--}3100$, $1500\text{--}1600$ și $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ [253].

În fig. III.54 sînt redată spectrele unor hidrocarburi policiclice tipice.

Se remarcă aspectul caracteristic al regiunii vibrației de deformare de la $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. Numărul de benzi variază cu structura hidrocarburii [253, 254]. Naftalina [255] are o bandă intensă la 780 cm^{-1} . Antracenu, cu cele trei inele condensate liniar, prezintă două benzi intense, la 725 și 880 cm^{-1} [256—258]. Fenantrenul prezintă de asemenea două benzi, la 735 și 810 cm^{-1} .

Într-o serie de compuși cu scheletul 1,2-benzantracenu (114) se remarcă prezența constantă a unei benzi intense la 890 cm^{-1} , considerată caracteristică compușilor cu schelet antracenic central (prin analogie cu secvența de la 875 din benzenul 1,2,4,5-tetrasubstituit). Astfel 1,2,3, 4-dibenzantracenu

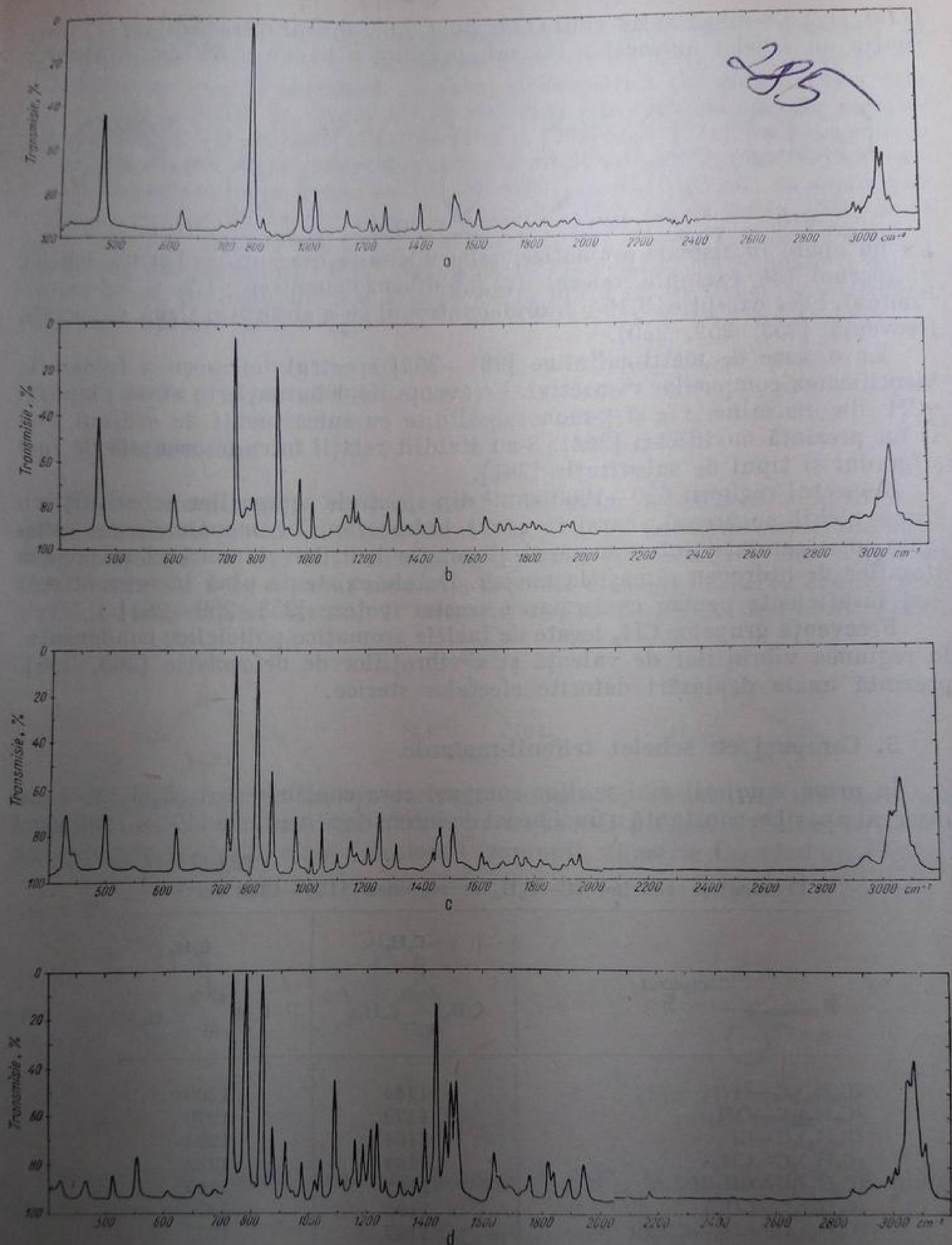
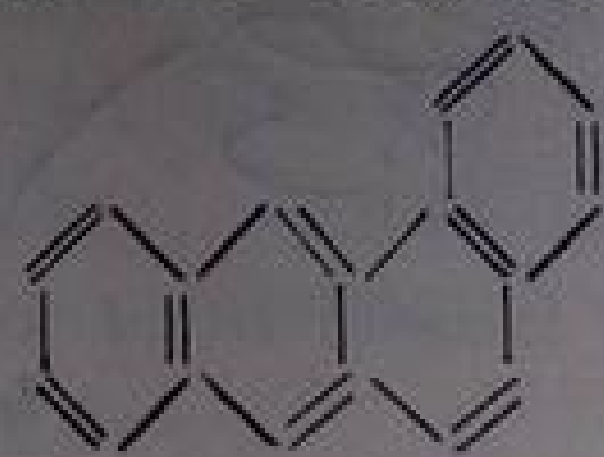
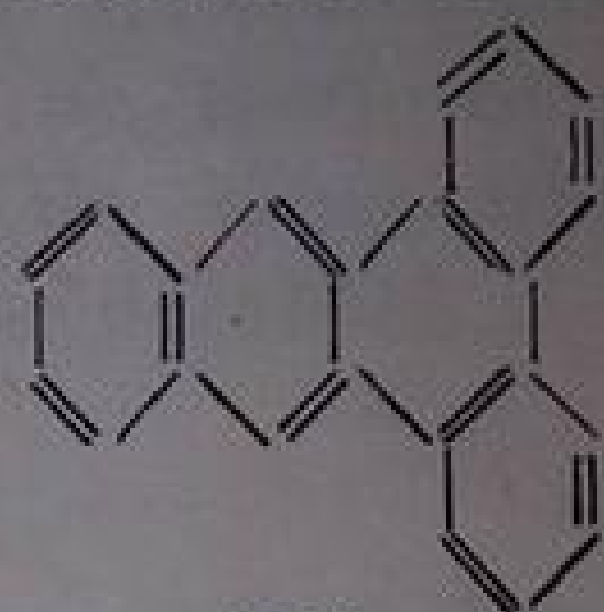


Fig. III. 54. Spectrele infraroșii ale unor hidrocarburi aromatice polinucleare:
a — naftalină; *b* — antracen; *c* — fenantren; *d* — acenaftilen (în CS_2 și CCl_4).

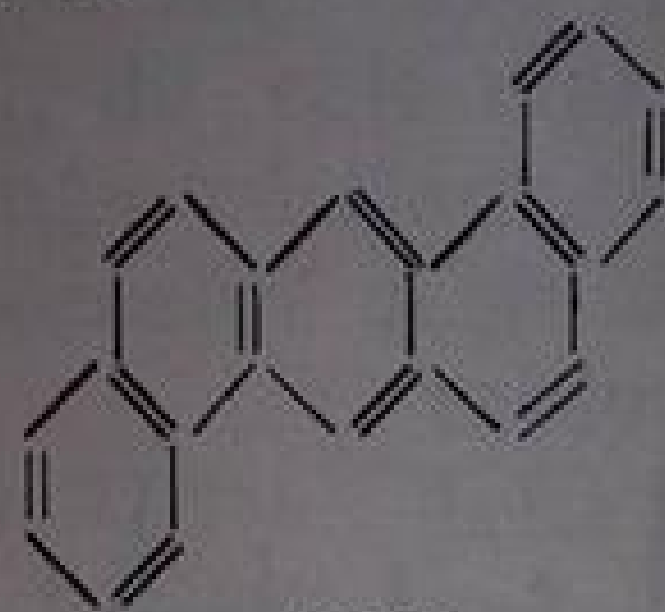
(115), 1,2,5,6-dibenzantracenul (116) și 1,2,6,7-dibenzantracenul (117), care conțin un schelet antracenic central, prezintă o bandă la 890 cm^{-1} . Absorb-



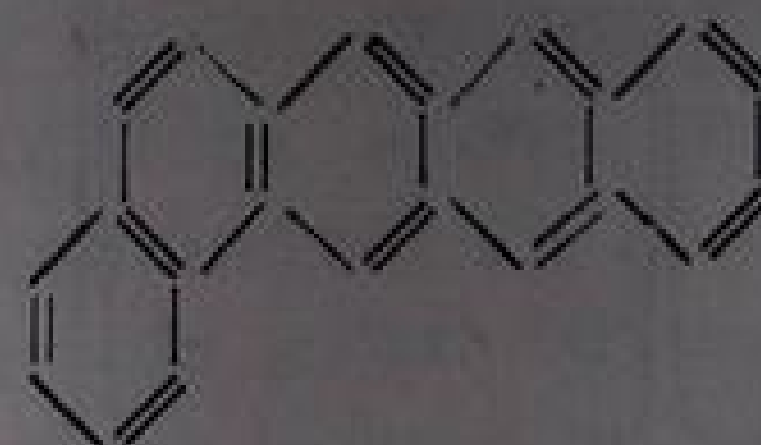
(114)



(115)



(116)



(117)

ția nu apare în sisteme aromatice policondensate care nu conțin un schelet antracenic (de exemplu crisen, 1,2,5,6-dibenzofenantren, 1,2- și 3,4-benzofluoren). Face excepție 9,10-dihidrofenantrenul cu o absorbție slabă la această frecvență [253, 259, 260].

La o serie de metil-naftaline [261—263] spectrul infraroșu a folosit la identificarea compușilor respectivi. Frecvența de deformare în afara planului γCH din naftalinele α și β -monosubstituite cu substituenți de ordinul I și II nu prezintă modificări [264]. S-au stabilit relații între frecvențele de inel și gradul și tipul de substituție [261].

Aspectul regiunii $650\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ din spectrele compușilor substituiți cu grupe alchil sugerează, ca și în cazul hidrocarburilor mononucleare, existența unei corelații între numărul și poziția benzilor și numărul și poziția atomilor de hidrogen rămași la nucleu. Datele existente pînă în prezent sînt însă insuficiente pentru confirmarea acestei ipoteze [253, 259—261].

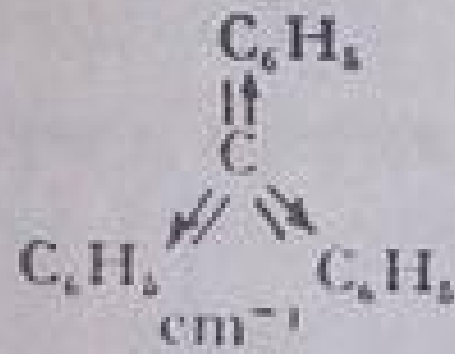
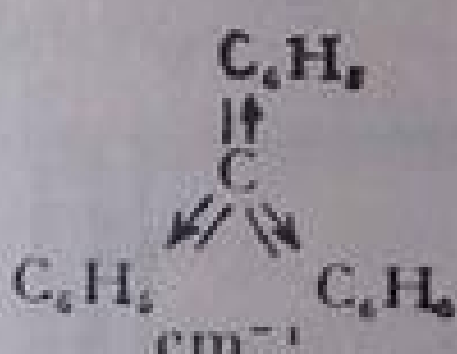
Frecvența grupelor CH_3 legate de inelele aromatice policiclice condensate, în regiunea vibrațiilor de valență și a vibrațiilor de deformare [265, 266], prezintă unele deplasări datorite efectelor sterice.

3. Compuși cu schelet trifenil-metanic

În urma studierii mai multor compuși care conțin restul $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—}$ s-a observat apariția constantă a unei benzi de intensitate medie la $1179\text{—}1190\text{ cm}^{-1}$

Tabela III.53

Frecvențele benzilor $\nu\text{C—C}_6\text{H}_5$ în regiunea $1150\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$

Compusul		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—H}$	1184	1290
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—OH}$	1179	1270
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—Cl}$	1184	1284
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—CH}_3$	1184	1282
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—CH}_2\text{Cl}$	1185	1280
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—COCl}$	1190	1278
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	1187	1273
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—(CH}_2)_3\text{Cl}$	1185	1282
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$	1186	1280
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	1186	1272

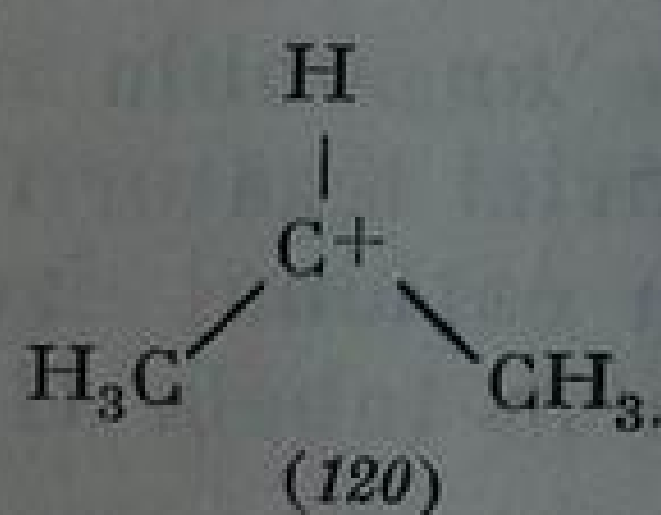
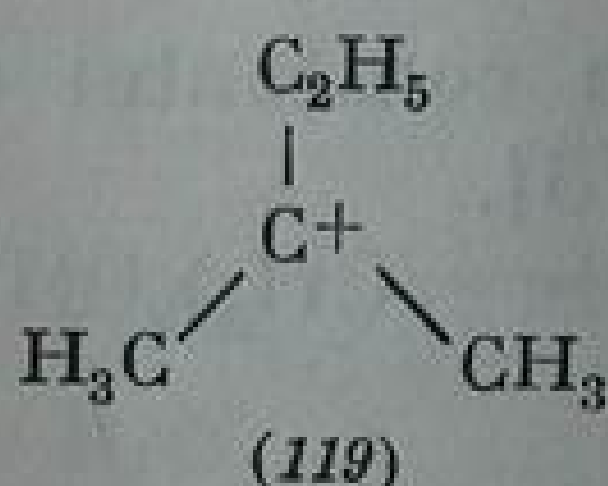
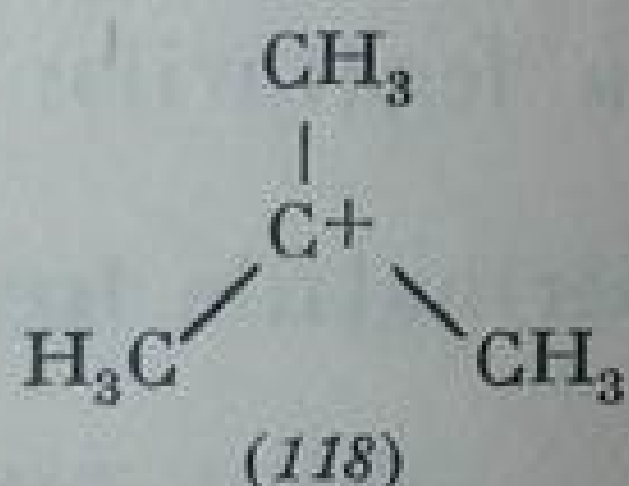
și a unei benzi slabe la $1270-1290\text{ cm}^{-1}$ [267—269]. Aceste absorbții au fost atribuite vibrațiilor de valență a legăturii $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ prin analogie cu vibrațiile de valență simetrică (în fază) și asimetrică (în contrafază) a grupelor $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [270]. În tabela III.53 sînt redată frecvențele benzilor menționate. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{D}$ prezintă benzi la 1191 și 1283 cm^{-1} [271]. În halogenurile de *terț*-butil, frecvența primei benzi scade cu $50-70\text{ cm}^{-1}$ față de hidrocarburele respective iar a doua, cu $10-20\text{ cm}^{-1}$. În $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl}$ nu se observă astfel de deplasări. În spectrul $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ banda de la 1280 cm^{-1} nu a putut fi identificată [269]. Poziția benzilor $\nu\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ este influențată de natura dizolvantului [272]. Banda de la $1179-1190\text{ cm}^{-1}$ poate fi considerată caracteristică; absența acestei benzi arată că în structura moleculei cercetate lipsește grupa $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$.

287

D. CATIONI ORGANICI

1. Carbocationi

Carbocationii conțin în molecula lor un atom de carbon cu hibridizare sp^2 și un orbital p vacant, nehibridizat (fig. III.55). Conform teoriei mecanic-cuantice, astfel de ioni au o configurație plană. Pentru cîțiva ioni simpli de alchil-carboniu s-au calculat modurile normale de vibrație [273, 274] și s-au atribuit frecvențele. Astfel, la cationii *terț*-butil (118), *terț*-amil (119),



izopropil (120) și perdeutero-derivații respectivi, absorbțiile din spectrele infraroșii corespund calculelor bazate pe un model planar. Cationul *terț*-butil are simetrie C_{3h} (118 a), iar cationul izopropil, simetrie C_{2v} (120 a).

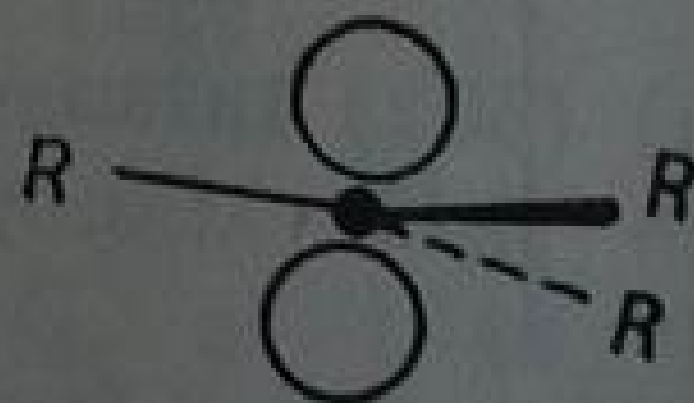
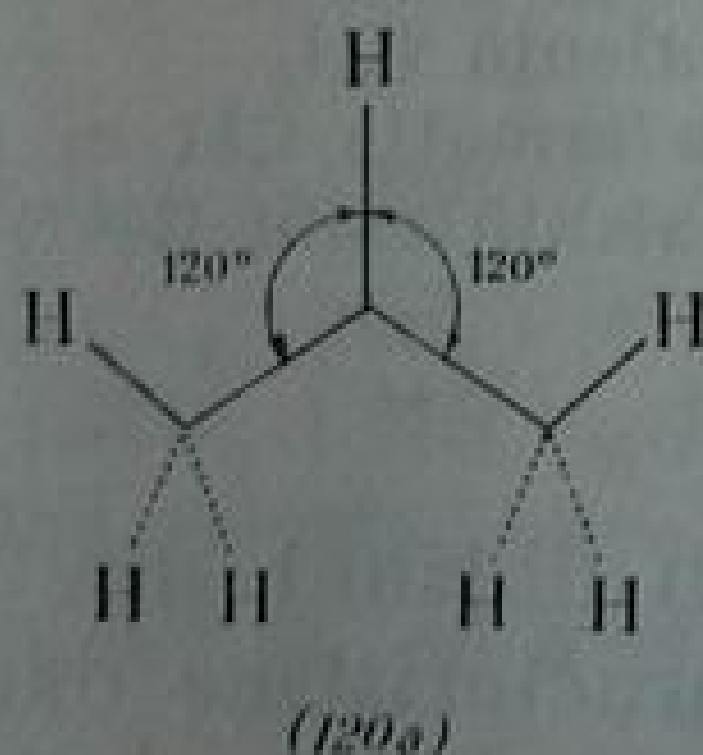
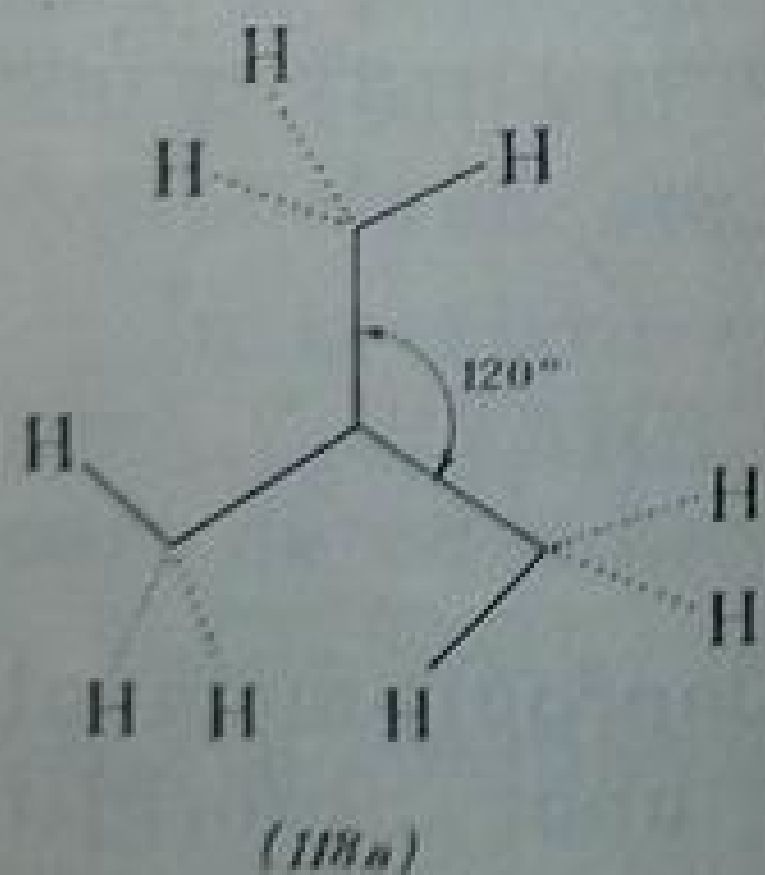


Fig. III. 55. Carbocation terțiar.

Spectrele au fost determinate în exces de SbF_5 , la complexul $\text{R}_3\text{C}^+ \text{SbF}_6^-$ obținut din reacția:



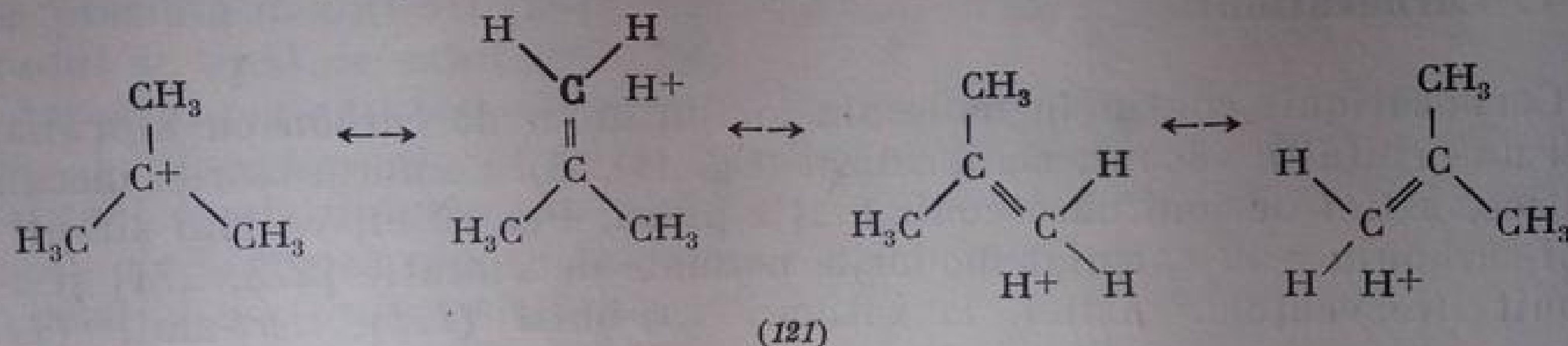
Atribuțiile benzilor observate în spectrele hexafluoroantimoniailor de *terț*-butil și perdeutero-*terț*-butil sînt redată în tabela III.54

Tabela III.54

Frecvențele cationului *terț*-butil din $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ și $(\text{CD}_3)_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ [273]

Frecvențe observate, cm^{-1}		Atribuții
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	$(\text{CD}_3)_3\text{C}^+$	
2830 <i>i</i>	2062 <i>i</i>	Vibrație de valență CH_3
2500 <i>s</i>		Vibrație de combinație ($\nu_3 + \nu_9$)
1455 <i>s</i>	1050 <i>fs</i>	Vibrație de deformare CH_3
1290 <i>fi</i>	1330 <i>i</i>	Vibrație de valență C—C—C-asim
1070 <i>m</i>		Vibrație de legănare în plan CH_3
962 <i>ms</i>		Vibrație de legănare în plan CH_3
1300 <i>acope-rit</i>	955 <i>i</i>	Vibrație de deformare CH_3

Se constată că frecvența νCH este neobișnuit de joasă, în timp ce frecvența vibrației asimetrice de schelet este excepțional de înaltă. Aceste caracteristici au fost atribuite parțial unei rezonanțe între structuri de tipul (121) care au



ca efect de ansamblu micșorarea constantei de forță a legăturilor C—H și creșterea tăriei legăturii C—C [273].

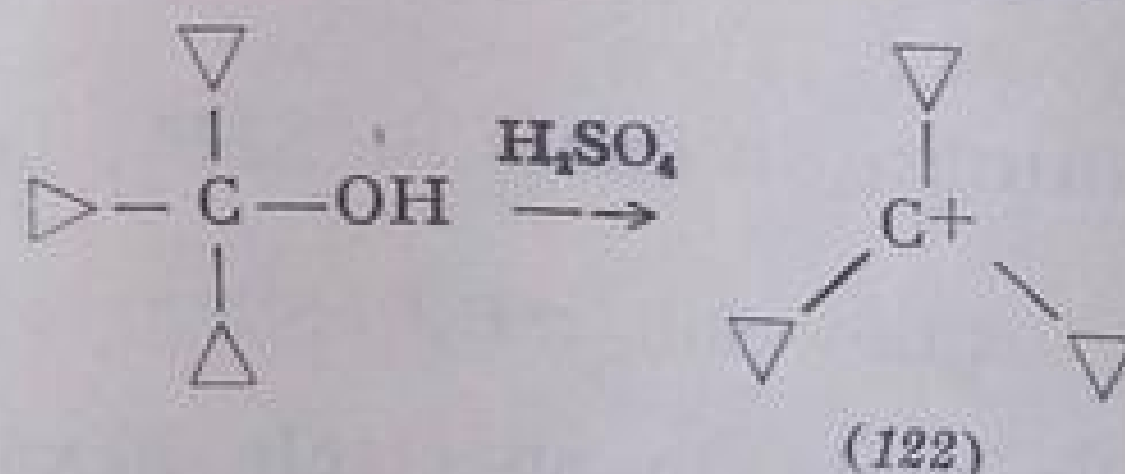
Pentru cationul izopropil din $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+\text{SbF}_6^-$, atribuțiile frecvențelor sînt redată în tabela III.55

Tabela III.55

Frecvențele cationului izopropil din complexii $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+\text{SbF}_6^-$ și $(\text{CD}_3)_2\text{CH}^+\text{SbF}_6^-$ [273]

Frecvențe observate (cm^{-1})		Atribuții
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	$(\text{CD}_3)_2\text{CH}^+$	
2730 <i>i</i>	2013 <i>i</i>	Vibrații de valență CH_3
1490 <i>i</i>	930 <i>i</i>	Vibrații de deformare CH în plan
1260 <i>i</i>	1378 <i>i</i>	Vibrații de valență asim C—C—C
1175 <i>s</i>		—
940 <i>fs</i>		—

În cationul tricyclopropil-metil (122) obținut din tricyclopropil-metanol și acid sulfuric concentrat, vibrațiile caracteristice dau loc unor absorbții

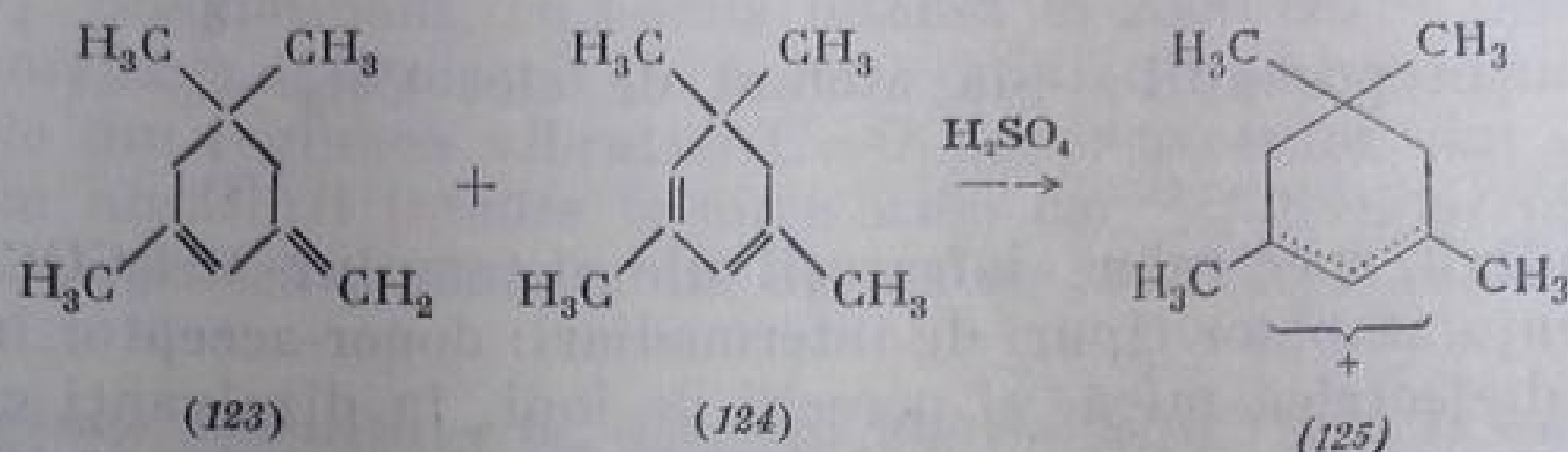


intense, la 837, 1279 și 1445 cm^{-1} [275].

Cationii alchenil, formați în reacția dienei cu acid sulfuric, conțin sistemul conjugat alilic:

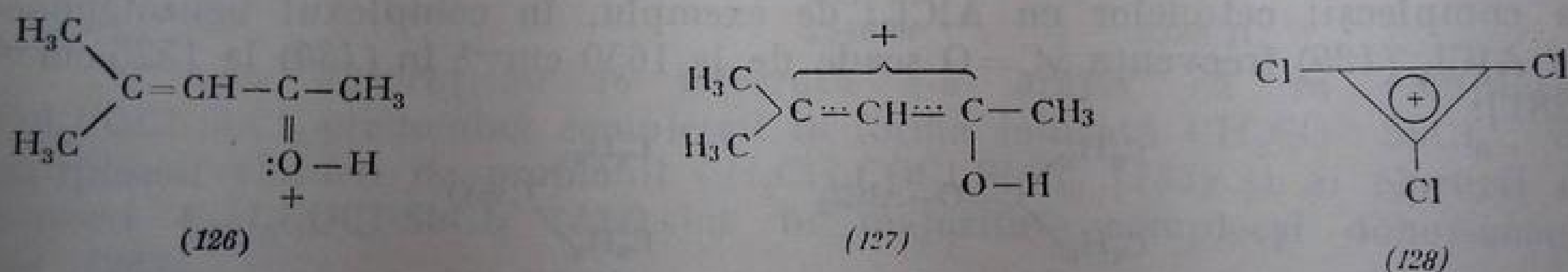


În spectrul cationului alchenilic format la tratarea amestecului de diene (123) și (124) cu acid sulfuric concentrat, apare o singură bandă intensă, la 1533 cm^{-1} , care a fost atribuită sistemului nesaturat din (125).



Absorbția are o poziție intermediară între frecvența unei legături simple C—C și a unei legături duble C=C; intensitatea benzii este însă de aproximativ 10 ori mai mare decât a legăturilor duble, conjugate.

Contribuția dominantă a structurii alilice (127) din cetone protonate α, β -nesaturate a fost demonstrată la 4-metil-3-penten-2-onă $\cdot H^+$ (126) prin absorbția intensă de la 1540 cm^{-1} [276] corespunzătoare cationului alchenil (1533 cm^{-1}).



A doua bandă, care apare la 1595 cm^{-1} în cetonele protonate, a fost atribuită de asemenea vibrației de valență a sistemului alilic, deși absorbția între 1590 și 1610 cm^{-1} apar și în alte cetone protonate, inclusiv acetonă, dicitlopropil-cetonă etc. [276].

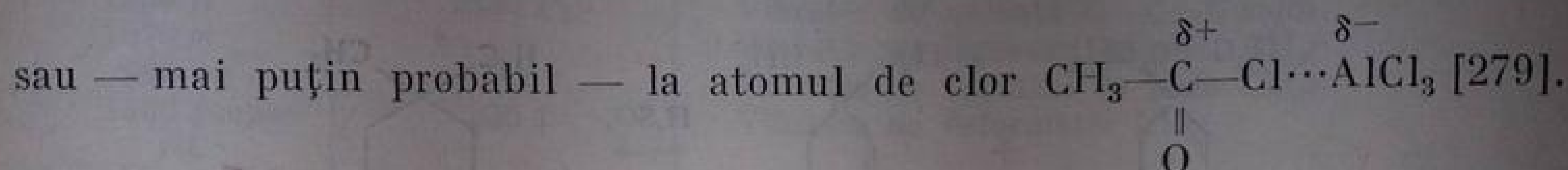
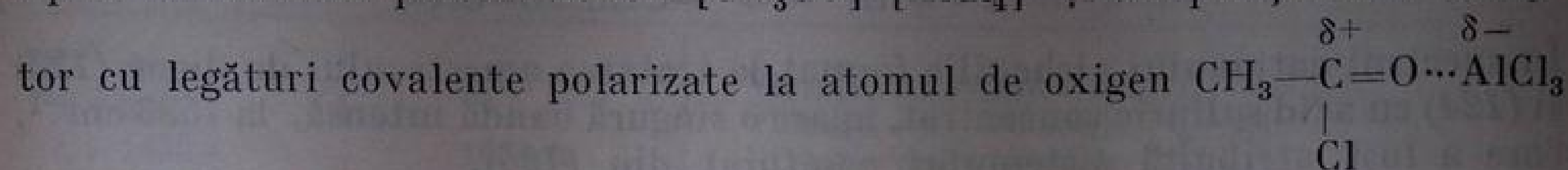
În spectrul cationului stabil de triclor-ciclopropeniliu (128) (izolat sub formă $C_3Cl_3^+ AlCl_4^-$ și $C_3Cl_3^+ SbCl_6^-$) cu simetrie trigonală D_{3h} există trei benzi de absorbție, la 1350, 1315 și 731 în $C_3Cl_3^+ AlCl_4^-$, și 1348, 1313, 735 în $C_3Cl_3^+ SbCl_6^-$. A patra bandă, care apare la 482 cm^{-1} , observată numai în spectrul complexului cu $AlCl_3$, se atribuie anionului $AlCl_4^-$ (481 cm^{-1}) [277].

2. Ioni de oxocarboniu

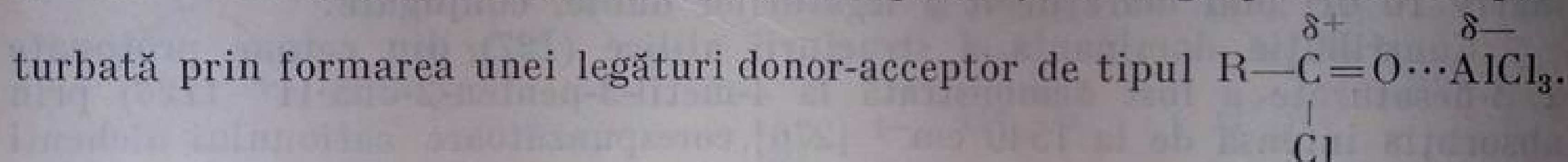
Structura complexelor intermediari formați de clorurile acide cu catalizatorii reacției Friedel-Crafts ($AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$) a fost cercetată prin diferite metode spectroscopice, între care și spectroscopia în infraroșu. Prezența a două grupe funcționale în halogenurile acide (grupa

C=O și atomul de Cl) a sugerat mai multe posibilități pentru structura intermediarului format [278].

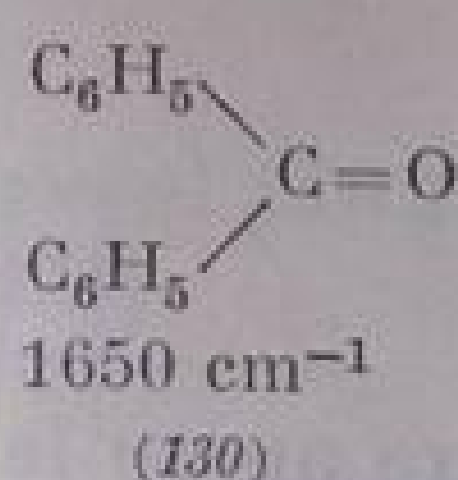
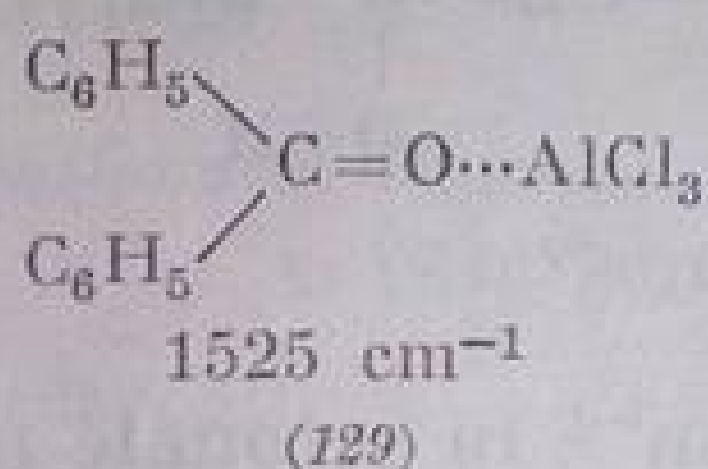
În complexul dintre CH_3COCl și AlCl_3 s-au luat în considerație două tipuri structurale: perechi de ioni $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ și complecși donor-acceptor cu legături covalente polarizate la atomul de oxigen



Prin studiul spectrelor infraroșii ale sistemului $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ s-a dovedit existența ambelor tipuri de intermediari: donor-acceptor în dizolvanți cu constantă dielectrică mică, și perechi de ioni, în dizolvanți cu constanta dielectrică mare sau în stare solidă [279]. În clorura de acetyl CH_3COCl , vibrația de valență a legăturii C=O are o frecvență de 1807 cm^{-1} [280]. În complexul lichid $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ este de 1637 cm^{-1} , cu 170 cm^{-1} mai joasă; aceasta demonstrează prezența unei grupe carbonil per-



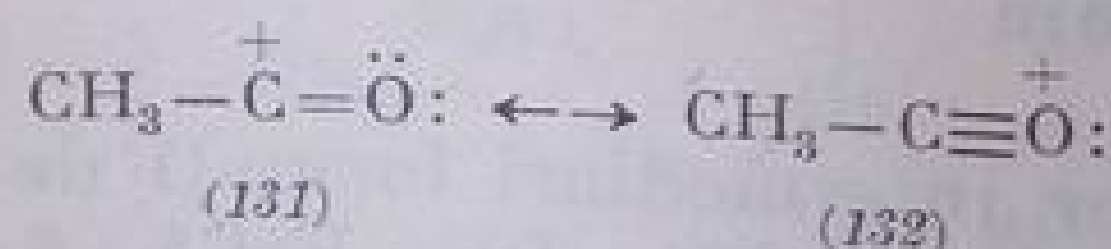
Deplasări în același sens, însă puțin mai mici (125 cm^{-1}), au fost observate și la complecșii cetonelelor cu AlCl_3 ; de exemplu, în complexul benzofenonei cu AlCl_3 (129) frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ scade de la 1650 cm^{-1} în (130) la 1525 cm^{-1} [281]:



În spectrul infraroșu al complexului ionizat $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ care se formează în reacția:



s-au atribuit ionului de aciliniu benzile intense de la 2307 și 2203 cm^{-1} [280]. Creșterea frecvenței grupe C=O față de cetonele normale se explică prin mărirea ordinului legăturii carbon-oxigen în urma apariției unei sarcini pozitive. Frecvența observată corespunde unei structuri de rezonanță între (131) și (132):



Acestei vibrații i s-a atribuit frecvența de 2300 cm^{-1} [280]; originea genzii cu frecvența de 2203 cm^{-1} este mai nesigură; ea a fost atribuită unor

complecși de tipul $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}\cdots[\text{Cl}-\text{AlCl}_3]^-$ sau $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}\cdots\text{AlCl}_3]\text{Cl}^-$. În cazul complexului $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{GaCl}_3$ s-a propus o inversare a acestor atribuții [282].

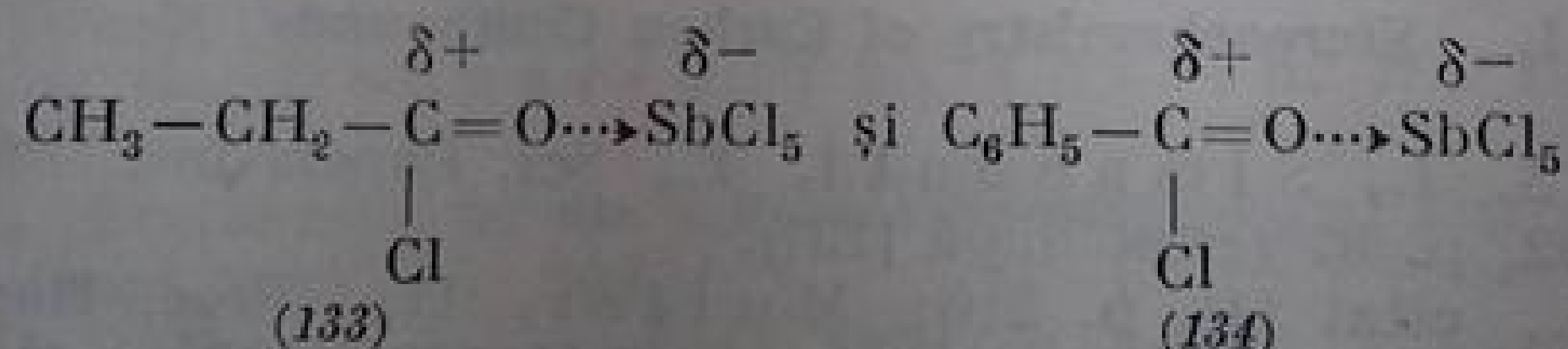
Natura halogenurii acide cum și a acizilor Lewis are influență asupra structurii complexului format. Prin studiul spectrelor infraroșii ale complexelor solizi izolați s-a demonstrat că formarea unui complex cristalizat nu poate constitui o dovadă pentru existența unui ion de aciloniu. Astfel în sistemul $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$, la temperatură joasă, se formează complexul ionizat $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$ predominant, cu banda intensă la 2300 cm^{-1} [283, 284]. Într-o serie de complecși ai fluorurii de acetil, propionil și benzoil cu BF_3 , SbF_5 , AsF_5 benzile din regiunea vibrației $\text{C}=\text{O}$ donor-acceptor sînt practic inexistente și apar absorbții intense la circa 2300 cm^{-1} [283]. Se atribuie acestor complecși o structură predominantă de ion de aciloniu (tabela III.56).

Tabela III.56

Frecvențe caracteristice în complecși RCOF și acizi Lewis, în cm^{-1} [283]

Compusul	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{CH}_3\text{CO}^+$	$\nu\text{C}-\text{F}$
CH_3COF	1848 <i>fi</i>	—	826, 809 <i>i</i>
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$	1619 <i>m</i> 1560 <i>s</i>	2299 <i>fi</i>	
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$	1621 1554 <i>i</i>	2294 <i>fi</i>	
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$	1620 <i>s</i> 1558 <i>s</i>	2302 <i>fi</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF}$	1845 <i>fi</i>	—	805 <i>i</i>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$	1610 <i>m</i>	2290 <i>fi</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$	1608 <i>s</i>	2289 <i>fi</i>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$	1812 <i>fi</i>	—	1020 <i>i</i>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$	1531 <i>m</i>	2212 <i>fi</i>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$	1546 <i>m</i>	2228 <i>fi</i>	

Pe baza absorbțiilor în infraroșu s-a arătat că în complecșii $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$ predomină complecșii în forma ionizată $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$, iar complecșii clorurii de propionil $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$ (133) și ai clorurii de benzoil $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$ (134) sînt în majoritate complecși donor-acceptor [283].



La un număr mare de complecși 1:1 de clorură de acetil și acizi Lewis s-a demonstrat existența ambelor forme [283—288]. Astfel, în complexul $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{TiCl}_4$, frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ a clorurii de acetil scade de la 1802 cm^{-1} la 1620 cm^{-1} ($\Delta\nu=180\text{ cm}^{-1}$), iar în clorura de propionil, de la $1780\text{—}1840$ la 1650 cm^{-1} . Constantele de forță calculate [283] corespund structurilor atribuite.

Tabela III.57

Frecvențe νCH_3 în CH_3COCl și în complexul cu AlCl_3

Vibrația	CH_3COCl	Complexul cu AlCl_3
$\nu\text{CH}_3\text{asim}$	3012	2941
$\nu\text{CH}_3\text{sim}$	2960	2874

Legătura C-halogen dispăre la complexare. Frecvența grupe CH_3 . Frecvența νCH_3 scade din cauza structurii ionice a moleculei [274]. În tabela III.57 sînt redată frecvențele νCH_3 din clorura de acetil și din complexul clorurii de acetil cu clorura de aluminiu (acid Lewis).

1. Sheppard, N., Simpson, D. M., Quart. Revs., Londra, **7**, 1953, p. 19 și lit. citată.
2. Jones, R. N., Sandorfy, C., **The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure**. În: A. Weissberger, **Technique of Organic Chemistry**. Vol. IX, Londra, Interscience, 1956, p. 338.
3. Schachtschneider, J. H., Snyder, R. G., Spectrochim. Acta, **19**, 1963, p. 117.
4. Herzberg, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure**. Vol. II, Princeton, New-Jersey, van Nostrand, 1960, p. 306.
5. Nenițescu, C. D., **Chimie Organică**. Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 20.
6. Herzberg, G., citat [4], p. 454.
7. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 26.
8. Smith, L. G., J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 139.
9. M. W. Wolkenstein, **Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle**, Leipzig, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1960, p. 519.
10. a) Lau, H. H., Angew. Chem., **73**, 1961, p. 423.
b) Nenițescu, C. D., citat [5] p. 80.
c) H. Staab, **Einführung in die Theoretische Organische Chemie**, Weinheim, 1959, p. 542.
11. Kohlrausch, K. W. F., Köppl, F., Z. phys. Chem., **26 B**, 1934, p. 209.
12. Pitzer, K. S., J. Chem. Phys., **8**, 1940, p. 711.
13. Mizushima, S. I., Simanouti, T., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1320.
14. Stepanov, B. I., Acta Physicochim. U.R.S.S., **22**, 1947, p. 238; Eliasevici, M. A., Stepanov, B. I., DAN, U.R.S.S., **32**, 1941, p. 481.
15. Rank, D. H., Sheppard, N., Sasz, G. I., J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 83, 86, 93.
16. Axford, D. W., Rank, D. H., J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 430.
17. S. I. Mizushima, **Structure of Molecules**, New York, Academic Press, 1954.
18. a. Nenițescu, C. D., **Chimie Organică**, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1966, p. 83.
b. Prelog, V., **Perspectives in Organic Chemistry**, New York, Interscience Publ., 1956, p. 96.
c. Eliel, E. L., **Stereochemistry of Carbon Compounds**, New York Mc. Graw Company, 1962.
19. Mizushima, S. I., Simanouti, T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokio), **40**, 1942, p. 87 (citat după [13]).
20. Herzberg, G., citat [4], p. 210; Muller, H., Proc. Roy. Soc., **A114** 1927, p. 542; **A120**, 1928, p. 437; **A 124**, 1929, p. 317; **A 127**, 1930, p. 417; Bunn, C. W., Trans. Faraday Soc., **35**, 1939, p. 482.
21. Krimm, S., **Polymers: Theory and Interpretation of Spectra**. În: Clark, G. L., **The Encyclopedia of Spectroscopy**, New York, Reinhold Publ. Corp., 1960, p. 535.
22. Fox, J. J., Martin, A. E., Proc. Roy. Soc., **A 167**, 1938, p. 257.
23. Fox, J. J., Martin, A. E., Proc. Roy. Soc., **A 175**, 1940, p. 208.
24. Jones, R. N., Spectrochim. Acta, **9**, 1957, p. 235.
25. Durie, R. A., Harrison, R. J., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1505.
26. Susi, H., Smith, A. M., J. Amer. Oil Chem. Soc., **37**, 1960, p. 431.
27. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 339.
28. Francis, S. A., J. Chem. Phys., **18**, 1950, p. 861; Francis, S. A., Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1466.
29. Snyder, R. G., J. Mol. Spectroscopy, **4**, 1960, p. 411.
30. Aggarwal, S. L., Swecting, O. J., Chem. Revs., **57**, 1957, p. 665 și lit. citată.
31. Rugg, F. M., Smith, J. J., Wartman, L. H., J. Polim. Sci., **11**, 1953, p. 1.

292

32. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 23.
33. Torkington, J. Chem. Phys., **18**, 1950, p. 768.
34. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 347.
35. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 31.
36. Stallberg-Stenhagen, S., Stenhagen, E., Sheppard, N., Sutherland, G. B. B. M., Walsh, A., Nature, **160**, 1947, p. 580.
37. Sutherland, G. B. B. M., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 274.
38. Brown, J. K., Sheppard, N., Simpson, D. M., Phil. Trans., **A 247**, 1954, p. 35.
39. Martin, jr., J. M., Jonston, R. W. B., O'Neil, J. M., Spectrochim. Acta, **12**, 1958, p. 12.
40. Krimm, S., Liang, C. J., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., **25**, 1956, p. 549.
41. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 345.
42. Huch, C., Huch, A., Nenitescu, C. D., Angew. Chem., **68**, 1956, p. 438; Revista de Chimie, **10**, 1956, p. 3.
Huch, C., Danciu, E., Segal, E., Revue de Chimie, **7**, 1962, p. 929.
43. Krimm, S., J. Chem. Phys., **22**, 1954, p. 567.
44. Drushel, H. V., Iddings, F. A., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 28.
45. Brown, J. K., Sheppard, N., Simpson, D. M., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 261.
46. Deeds, W. E., Shaffer, W. H., Abstr. of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, The Ohio State Univ., 1951, p. 51, după citat [47].
47. Jones, R. N., McKay, A. F., Sinclair, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2575.
48. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 33.
49. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 351.
50. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Bauer, W. H., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 217.
51. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2] p. 359.
52. Tallent, W. H., Siewers, I. J., Anal. Chem., **28**, 1961, p. 2938.
53. Hastings, S. H., Watson, A. T., Williams, R. B., Anderson, J. A., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 612.
54. Francis, S. A., Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1466.
55. Prelog, V., Angew. Chem., **72**, 1960, p. 892.
56. Prelog, V., J. Chem. Soc., **1950**, p. 420; Helv. Chim. Acta, **38**, 1955, p. 1541.
57. Kivelson, D., Winstein, S., Bruck, P., Hausen, R. L., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 2938.
58. Chiurdoglu, G., Doehaerd, Th., Tursch, B., Bull. Soc. Chim. France, **1960**, p. 1322.
59. Brügel, W., Einführung in die Ultrarot Spectroskopie, Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Stenikopf, 1957, p. 324.
60. Marrison, L. W., J. Chem. Soc., **1951**, p. 1614.
61. Normant, H., Maitte, P., Bull. Soc. Chim. France, **1960**, p. 1424.
62. Kilpatrick, J. E., Pitzer, K. S., Spitzer, R., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 2483.
63. Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Londra, Methuen Co, 1959, p. 31.
64. Brini, M., Deluzorche, A., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, p. 1188.
65. Chiurdoglu, G., Doersch, Th., Duts, M., Bull. Soc. Chim. Belge, **70**, 1961, p. 642.
66. Lau, H. H., Angew. Chem., **73**, 1961, p. 423.
67. Pitzer, K. S., Donath, W. E., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 3213.
68. Hassel, O., Viervoll, H., Acta Chim. Scand., **1**, 1947, p. 149.
Hassel, O., Ottar, B., ibid., **1**, 1947, p. 929.
69. Rasmussen, R. S., J. Chem. Phys., **11**, 1943, p. 249.
70. Beckett, G. W., Pitzer, K. S., Spitzer, R., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 2488.
71. Lu, C. S., Beckett, C. W., Pitzer, K. S., după citat [70].

72. Burckett, S. C., Badger, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4397.
73. Herzberg, G., citat [4], p. 93.
74. Ramsay, D. A., Sutherland, G. B. B. M., Proc. Roy. Soc. Londra, **A 190**, 1947, p. 245.
75. Voelter, H., Tschammer, H., Monatsh. Chem., **84**, 1953, p. 134.
76. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., **Infrared Spectra**. În: Katritzky, A. R., **Physical Methods in Heterocyclic Chemistry**, vol. II, New York, Academic Press, 1963, p. 240.
77. Bellis, H. E., Slowinsky, jr. E. J., Spectrochim. Acta, **1959**, p. 1103.
78. a) Allinger, N. Z., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5730;
b) Allinger, N. Z., Sih En Hu, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1664 și lit. citată.
79. Billeter, E., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, **40**, 1957, p. 2046, 2054.
80. Billeter, E., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 338.
81. Billeter, E., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 686.
82. Huber-Busher, E., Dunitz, J. D., Venkatesan, K., Proc. Chem. Soc., Londra, **1961**, p. 463.
83. Dunitz, J. D., Shearer, H. M., Proc. Roy. Soc. Londra, **1958**, p. 348.
84. Coulson, C. A., Moffitt, W. E., J. Chem. Phys., **15**, 1947, p. 151; Phil. Mag., **40**, 1949, p. 1; Pullman, B., Pullman, A., **Les théories électroniques de la Chimie Organique**, Paris, Masson Co, 1952, p. 97.
85. Foote, C. S., Tetrahedron Letters, **9**, 1963, p. 579.
86. Bastiansen, O., Hassel, O., Tidekr. Kjem. Bergoesen Met., **6**, 1946, p. 71.
87. Herzberg, G., citat [4], p. 352 și lit. citată.
88. Baker, A. W., Lord, R. C., J. Chem. Phys., **23**, 1955, p. 1636.
89. Brecker, C., Krikorian, E., J. Blanc, Halford, R. S., J. Chem. Phys., **35**, 1961, p. 1097.
90. Günthard, H. H., Lord, R. C., McCubin jr. T. K., J. Chem. Phys., **25**, 1956, p. 768.
91. Slabey, V. A., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3604.
92. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 623.
93. Allan, C. F., Davis, I. J., Humphett, W. J., Stewart, D. W., J. Org. Chem., **22**, 1957, p. 1291.
94. Weitkamp, H., Hasseroth, U., Korte, F., Chem. Ber., **95**, 1962, p. 2280.
95. Cole, A. R. H., J. Chem. Soc., **1954**, p. 3807.
96. Bartleson, J. D., Burk, R. E., Lankelma, H. P., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 2513.
97. Derfer, J. M., Pickett, E. E., Boord, C. E., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 2482.
98. Slabey, V. A., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4928.
99. Wilson, T. P., J. Chem. Phys., **11**, 1943, p. 369.
100. Ratjens, G. W., Freeman, N. K., Gwinn, W. D., Pitzer, K. S., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5634.
101. Staab, H., **Einführung in die Theoretische Organische Chemie**, Weinheim, Verlag Chemie, 1959.
102. Dunitz, J. D., Schomaker, V., J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 1703.
103. Lord, R. C., Rea, D. G., **Congres Internațional de spectroscopie Moleculară**, Oxford, 1955, după citat [65].
104. Ratjens, G. W., Gwinn, W. D., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5629.
105. Wilson, A., Goldhamer, D., J. Chem. Educ., **41**, 1963, p. 504 și lit. citată.
106. Reid, E. B., Sack, M., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1985;
Lord, R. C., Stoiceff, B. P., Canad. J. Phys., **40**, 1962, p. 725.
107. Hall, jr. H. K., Zbinden, R., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1958, p. 6428.
108. Roberts, J. D., Chambers, V. C., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5030.
109. Zbinden, R., Hall, jr. H. K., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1215.
110. Avram, M., Dinulescu, I. G., Marica, E., Mateescu, Gh. D., Șliam, E., Nenitescu, C. D., Chem. Ber., **97**, 1964, p. 382.
111. Cremer, S., Srinivasan, R., Tetrahedron Letters, Nr. **21**, 1960, p. 25.
112. Criegee, R., Rimmelin, A., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 414.

113. Lippincott, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2001.
114. Mecke, R., Spiesecke, H., Chem. Ber., **88**, 1955, p. 1997.
115. Eaton, P. E., Cole, jr. Th. W., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 3157.
116. Vries, L. de, Winstein, S., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 5363.
117. Vries, L. de, Ryason, P. R., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 621.
118. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Pogany, I., Revue de Chimie, **7**, 1962, p. 665.
- 118 a. Mateescu, Gh. D., Avram, M., Dinu, D., Nenitescu, C. D., St. Cerc. Chim. **9**, 1961, p. 427.
119. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Dinulescu, I. G., Marica, E., Nenitescu C. D., Tetrahedron Letters, Nr. **1**, 1961, p. 21.
120. Herzberg, G., citat [4], p. 325.
121. Sheppard, N., Simpson, D. M., Quart. Revs., **6**, 1952, p. 17.
122. Bellamy, L. J., citat [63], p. 35.
123. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 368.
124. Bellamy, L. J., citat [63], p. 44.
125. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 377.
126. Potts, W. J., Nyquist, R. A., Spectrochim. Acta, **9**, 1954, p. 679.
127. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 28.
128. Davison, W. H. T., Bates, G. R., J. Chem. Soc., **1953**, p. 2607.
129. Rasmussen, R. S., Brattain, R. R., Zucco, P. S., J. Chem. Phys., **15**, 1947, p. 135.
130. Sheppard, N., Sutherland, G. B. B. M., Proc. Roy. Soc. Londra, **A 196**, 1949, p. 195.
131. Crombie, L., Quart. Revs., **6**, 1952, p. 11.
132. Bellamy, L. J., citat [63], p. 52.
133. Grunzler, I., Kienitz, M., Neuhaus, N., Naturwiss., **43**, 1956, p. 299.
134. Bellamy, L. J., citat [63], p. 15.
135. Wiberg, K. B., Nist, B. J., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1226.
136. Lord, R. C., Rea, D. G., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2401.
137. Faure, R. K., Smith, J. C., J. Chem. Soc., **1956**, p. 1818.
138. von Doering, W. E., Mole, T., Tetrahedron, **10**, 1960, p. 65.
139. Criegee, R., Louis, G., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 417.
140. Kohlrausch, R. W. F., Seka, R., Chem. Ber., **69**, 1936, p. 729; Chem. Ber., **75**, 1942, p. 1385.
141. Brini, M., Debuzarche, A., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, p. 1188.
142. Normant, H., Maitte, P., Bull. Soc. Chim. France, **1960**, p. 1424.
143. Lord, R. C., Walker, R. W., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2518.
144. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Bauer, W. H., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 217.
145. Allinger, N. L., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1953.
146. Jones, R. N., Cole, A. R. H., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5648.
147. Evans, M. V., Lord, R. C., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3409.
148. von Schleyer, P. R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1700.
149. Alexander, R. A., Beanziger, N. C., Carpentier, C., Doyle, J. R., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 535.
150. Peters, D., J. Chem. Soc., **1961**, p. 1042.
151. Nenitescu, C. D., Avram, M., Pogany, I., Mateescu, Gh. D., Fărcașu, M., St. cerc. chim., **11**, 1963, p. 7.
152. Fritz, H. P., Keller, H., Chem. Ber., **95**, 1962, p. 158, 820.
153. Zimmerman, H. E., Paulfler, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1514.
154. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Marica, E., Nenitzescu, C. D., Tetrahedron Letters, Nr. **1**, 1961, p. 21.
155. Avram, M., Dinulescu, I. G., Marica, E., Mateescu Gh. D., Șliam, E., Nenitzescu, C. D., Chem. Ber., **97**, 1964, p. 382.
156. Criegee, R., Schroeder, G., Maier, G., Fischer, H. G., Chem. Ber., **93**, 1960, p. 1553.
157. Nenitescu, C. D., Chimie Organică, Vol. I. ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 63.

158. Bellamy, L. J., citat [63], p. 40, 394.
159. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 373.
160. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 32.
161. Lippincott, E. R., Fearheller, ir. W. R., White, C. E., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 1316.
162. Marais, D. J., Sheppard, N., Stoicheff, B. P., Tetrahedron, **17**, 1962, p. 163.
163. Schomaker, V., Pauling, L., J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 1769; Allmeningen, A., Bastiansen, O., Tretzeberg, M., Acta Chim. Scand., **12**, 1958, p. 2221.
164. Craig, D., Shippman, J. J., Fowler, R. B., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 2885.
165. Blout, E. R., Fields, M., Karplus, R., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 194.
166. Lippincott, E. R., White, C. E., Sibilla, J. P., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2926.
167. Allan, J. L. H., Maekins, G. D., Whiting, M. C., J. Chem. Soc., **1955**, p. 1874.
168. Richards, C. M., Nielsen, J. R., J. Opt. Soc. Amer., **40**, 1953, p. 1079.
169. Rasmussen, R. S., Brattain, R. R., J. Chem. Phys., **15**, 1947, p. 131.
170. Inhoffen, H. H., Heinrann-Trosien, J., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 187.
171. Lecomte, J., Bull. Soc., Chim. France (**5**), **13**, 1946, p. 415.
172. Lebas, J. M., Josien, M. L., Bull. Soc. Chim. France, (**5**), **24**, 1957, p. 252.
173. Dinulescu, I. G., Avram, M., Nenitescu, C. D., nepublicat.
174. Cope, A. C., Hochstein, F. A., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 2515.
175. Cope, A. C., Haven, jr. A. C., Ramp, F. L., Trumbull, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4807.
176. Lippincott, E. R., Lord, R. C., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 567.
177. Cope, A. C., Burg, M., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 168.
178. Lippincott, E. R., Lord, R. C., McDonald, R. S., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 3370 c.
179. Huisgen, R., Mitsch, F., Angew. Chem., **76**, 1964, p. 36; Vogel, E., Kiefer, H., Angew. Chem., **76**, 1964, p. 432.
179 a. Vogel, E., Kiefer, H., Angew. Chem., **76**, 1964, p. 432.
179 b. Anet, F. A. L., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 671, **86**, 1964, p. 3576.
180. Radleck, P., Winstein, S., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 344.
181. Wood, J. C., Elotson, R. M., Saunders, D. M., Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1339.
182. Nenitescu, C. D., citat [5], p. 307; Pullman, B., Pullman, A., *Les théories électroniques de la chimie organique*, Paris, Masson Co, 1952, p. 399.
183. Thieg, J., Wiemann, J., Bull. Soc. Chim. France, (**5**), **23**, 1956, p. 177.
184. Schmidt, K. H., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1352.
185. Giorănescu, E., Bucur, A., Mihai, Gh., Mateescu, Gh. D., Nenitescu, C. D., Chem. Ber., **95**, 1962, p. 2325.
186. Herzberg, G., citat [4], p. 339.
187. Sheppard, N., citat [121], p. 33.
188. Bellamy, Z. J., citat [63], p. 61.
189. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 375.
190. Rasmussen, R. S., Brattain, R. R., J. Chem. Phys., **15**, 1947, p. 120.
191. Wotiz, J. H., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 693.
192. Wotiz, J. H., Celmer, W. D., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1860.
193. Celmer, W. D., Solomons, J. A., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1372.
194. Ball, W. J., Landor, S. R., J. Chem. Soc., **1962**, p. 2298.
195. Otting, W., Chem. Ber., **87**, 1954, p. 611.
196. Herzberg, G., citat [4], p. 288.
197. Sheppard, N., Simpson, D. M., Quart. Revs., **6**, 1952, p. 1.
198. Wotiz, J. H., Miller, F. A., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3441.
199. Nyquist, R. A., Potts, W. J., Spectrochem. Acta, **16**, 1960, p. 419.
200. Muray, M. J., Cleveland, F. F., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 1718.

201. Allan, J. L. H., Meakins, G. D., Whiting, M. C., J. Chem. Soc., **1955**, p. 1874.
202. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 385.
203. Gensler, W. J., Mahadevan, A. P., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 3076.
204. Gensler, W. J., Mahadevan, A. P., Casella, jr. J., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 163.
205. Blomquist, A. T., Liu, L. H., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 2153.
206. Blomquist, A. T., Liu, L. H., Bohrer, J. C., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 3643.
207. Cook, C. L., Iones, E. R. H., Whiting, M. C., J. Chem. Soc., **1952**, p. 2883.
208. Clemmer, W. D., Solomons, J. A., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1372.
209. Sondheimer, F., Amiel, Y., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5817.
210. Sondheimer, F., Amiel, Y., Walovsky, R., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 4600.
211. Sondheimer, P., Wolovsky, R., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 260.
212. Whipple, E. B., Goldstein, J. H., Mandell, L., Reddy, G. S., McClure, G. B., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 1321.
213. West, R., Kraihanzel, C., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 765.
214. Caldow, G. L., Thompson, H. W., Proc. Roy. Soc., Londra, **A 254**, 1960, p. 1.
215. Herzberg, G., citat [4], p. 362.
216. Wilson, E. B., Phys. Rev., **45**, 1934, p. 706.
217. Ingold, C. K., Proc. Roy. Soc. Londra, **A 169**, 1939, p. 149.
218. Bailey, C. R., Ingold, C. K., Poole, H. G., Wilson, C. L., J. Chem. Soc., **1946**, p. 222.
219. Bailey, C. R., Hale, J. B., Ingold, C. K., Thompson, J. W., J. Chem. Soc., **1936**, p. 931.
220. Randle, R. R., Whiffen, D. H. **Molecular Spectroscopy**, Publicat de Institute of Petroleum, G. Shell, Londra, 1955, p. 115.
221. Josien, M. L., Lebas, J. M., Bull. Soc. Chim. France, **1956**, p. 53, 57, 62.
222. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Bauer, W. H., Anal. Chem. **32**, 1960, p. 217.
223. Lecomte, J., Compt. rend., **204**, 1937, p. 1186; **206**, 1938, p. 1568.
224. Whiffen, D. H., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1945**, p. 268.
225. Cannon, C. G., Sutherland, G. B. B. M., Spectrochim. Acta, **4**, 1951, p. 373.
226. McMurry, H. L., Thornton, V., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 318.
227. Mecke, R., Stark, B., Z. anal. chem., **170**, 1959, p. 120.
228. Nakanishi, Koji, **Infrared Absorptions Spectroscopy — Practical**, Holden-Day, Inc., San-Francisco, 1962, p. 27.
229. Bellamy, L. J., citat [63], p. 65, 73.
230. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Dinu, D., Dinulescu, I. G., Nenitzescu, C. D., St. cerc. chim., București, **9**, 1961, p. 435.
231. Nenitzescu, C. D., Avram, M., Dinulescu, I. G., Mateescu, Gh. D., Liebigs Ann. Chem., **653**, 1962, p. 79.
232. Lüttke, W., Liebigs Ann. Chem., **668**, p. 184.
233. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 391 și Lecomte, J., Compt. rend., **207**, 1938, p. 395; **208**, 1939, p. 1636.
234. Cava, M. P., Napier, D. R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2255.
235. Mateescu, Gh. D., Avram, M., Dinu, D., Nenitzescu, C. D., St. cerc. chim., **9**, 1961, p. 427.
236. Avram, M., Dinulescu, I. G., Dinu, D., Mateescu, Gh. D., Nenitzescu, C. D., Tetrahedron, **19**, 1963, p. 309.
237. Dinulescu, I. G., Avram, M., Mateescu Gh. D., Nenitzescu, C. D., Chemistry and Industry, **1964**, p. 2023; Revue Roumaine de Chimie., **9**, 1964, p. 351.
238. Cram, D. J., Steinberg, H., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5691.
239. Bellamy, L. J., citat [63], p. 79.
240. McCauley, D. A., Lien, A. P., Launer, P. J., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1956, p. 2354.
241. Longone, D. T., Warren, C. L., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1507.

242. Randall, H. M., Fuson, N., Fowler, R. G., Dargl, J. R., *Infrared Determination of Organic Structure*, New York, van Nostrand, 1949.
243. Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., **1956**, p. 1350.
244. Depaigne-Delay, Lecomte, J., J. Phys. Radium, **7**, 1946, p. 38 și lit. citată.
245. Bellamy, L. J., citat [63], p. 69 și lit. citată.
246. Bellamy, L. J., citat [63], p. 72.
247. Katritzky, A. R., J. Chem. Soc., **1958**, p. 4162.
- 247 a. Vogel, E., Grimme, W., Korte, S., Tetrahedron Letters, **41**, 1965, p. 3625.
248. Pitzer, K. S., Scott, D. W., J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 503.
249. Plyler, E. K., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 100.
250. Young, C. W., DuVall, R. B., Wright, N., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 709.
251. Bellamy, L. J., citat [63], p. 65, 67.
252. Whiffen, D. H., Spectrochim. Acta, **7**, 1955, p. 253.
253. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 401.
254. Cannon, C. G., Sutherland, G. B. B. M., Spectrochim., **4**, 1951, p. 837.
255. Mitra, S. S., Bernstein, H. J., Can. J. Chem., **37**, 1959, p. 553.
256. Bruhn, W., Mecke, R., Z. Elektrochem., **65**, 1961, p. 543.
257. Merkel, E. Z., Elektrochem., **63**, 1959, p. 373.
258. Fialkovskaia, O., Izv. Acad. Nauk, U.R.S.S., Ser. Fiz., **22**, 1958, p. 1093.
259. Orr, S. F. D., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1950**, p. 218.
260. Thompson, H. W., Vago, E. E., Cornfield, M. C., Orr, S. F. D., J. Chem. Soc., **1950**, p. 214.
261. Hawkins, J. G., Ward, E. R., Whiffen, D. H., Spectrochim. Acta, **10** 1957, p. 105.
262. Hückel, W., Jennevan, C. M., Chem. Ber., **95**, 1962, p. 350.
263. Mosby, W. L., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2564.
264. Wang, T. S., Saunders, J. M., Spectrochim. Acta, **15**, 1959, p. 1118.
265. Badger, G. M., Moritz, A. G., Spectrochim. Acta, **15**, 1959, p. 672.
266. Moritz, G. A., Spectrochim. Acta, **16**, 1960, p. 74.
267. Pinchas, S., Samuel, D., J. Chem. Soc., **1954**, p. 863.
268. Richards, R. E., Thompson, H. W., Proc. Roy. Soc. Londra, **A 195**, 1949, p. 1.
269. Karagounis, G., Helv. Chim. Acta, **34**, 1951, p. 994.
270. Sheppard, N., Trans. Faraday Soc., **46**, 1950, p. 531.
271. Brown, W. G., Mighton, C. J., Senkus, M., J. Org. Chem., **3**, 1938, p. 62.
272. Williams, R. B., Hastings, S. H., Anderson, J. A., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 1911.
273. Evans, J. C., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 1371.
274. Olah, G. A., Baker, E. B., Evans, J. C., Tölgyesi, W. S., McIntyre, J. S., Bastien, I. J., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 1360.
275. Deno, N. C., Richey, jr. H. G., Liu, J. S., Hodge, J. D., Hauser, J. J., Wisotsky, M. J., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 2016.
276. Deno, N. C., Richey, H. G., Hodge, J. D., Wisotsky, M. J., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1498.
277. Tobey, S. W., West, R., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 1459.
278. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I. ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 652.
279. Cook, D., Canad. J. Chem., **37**, 1959, p. 48.
280. Evans, J. C., Bernstein, H. J., Canad. J. Chem., **34**, 1956, p. 1083.
281. Susz, B. P., Cooke, J., Helv. Chim. Acta, **37**, 1954, p. 1273.
282. Cook, D., Canad. J. Chem., **40**, 1962, p. 480.
283. Olah, G. A., Kuhn, S. J., Tölgyesz, W. S., Baker, E. B., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 2733.
284. Susz, B. P., Wuhrmann, J. J., Helv. Chim. Acta, **40**, 1957, p. 722.
285. Susz, B. P., Wuhrmann, J. J., Helv. Chim. Acta, **40**, 1957, p. 971.
286. Cassimatis, D., Gagnaux, P., Susz, B. P., Helv. Chim. Acta, **43**, 1959, p. 422.
287. Susz, B. P., Cassimatis, D., Helv. Chim. Acta, **44**, 1960, p. 395.
288. Cassimatis, D., Susz, B. P., Helv. Chim. Acta, **44**, 1961, p. 943.

CAPITOLUL 2

COMPUȘI HALOGENAȚI

Combinațiile organice mono- și polihalogenate rezultă formal din hidrocarburi, prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu atomi de fluor, clor, brom sau iod.

În comparație cu legăturile C—H, legăturile C—X (X=F, Cl, Br, J) au frecvențe considerabil mai joase din cauza creșterii masei reduse a atomilor și micșorării concomitente a constantelor de forță.

Frecvența vibrațiilor de valență ν C—Cl, ν C—Br și ν C—J este cuprinsă între 500 și 800 cm^{-1} . Legătura C—F iese din comun prin frecvența deosebit de mare a vibrației sale (1000—1400 cm^{-1}). Limitele aproximative sînt următoarele:

ν C—F	ν C—Cl	ν C—Br	ν C—J
1000—1400 cm^{-1}	600—800 cm^{-1}	500—600 cm^{-1}	<500 cm^{-1}

După cum se vede, frecvența C—X scade pe măsură ce masa atomică a halogenului crește.

La compușii clorurați, poziția benzilor de absorbție variază într-un domeniu relativ larg; acest domeniu este mai restrîns în cazul compușilor bromurați și încă și mai redus la compușii iodurați. La compușii fluorurați, variațiile sînt deosebit de mari; de altfel, și prin proprietățile lor chimice, acești compuși sînt mult deosebiți de ceilalți derivați halogenați.

Vibrațiile de deformație C—X au frecvențe foarte joase; benzile de absorbție apar într-o regiune mai greu accesibilă tehnicii uzuale și din această cauză nu au fost suficient studiate.

Electronegativitatea atomilor de halogen și prezența electronilor neparticipanți fac ca legătura C—X să fie mult mai ușor supusă la influențe structurale și de mediu. Din aceleași motive atomii de halogen exercită la rîndul lor influențe puternice asupra vibrației legăturilor învecinate din moleculă.

Existența unor metode simple și exacte pentru decelarea și determinarea cantitativă a halogenilor în compușii organici și faptul că vibrațiile legăturilor C—X sînt mai puțin caracteristice decît ale altor grupe funcționale, fac ca spectroscopia în infraroșu a acestei clase de compuși să cuprindă mai mult probleme de structură moleculară.

1. Halogeno-alcani

Termenii inferiori ai seriei omologe a derivaților halogenați ai alcanilor au făcut obiectul multor studii teoretice [1]. Dintre compușii monohalogenati ai metanului, cel mai amplu studiată este clorura de metil; fluorura, bromura, iodura de metil și perdeutero-derivații lor au fost mai puțin studiați. Spectrele acestor compuși sînt, însă, cum era de așteptat, foarte asemănătoare cu ale clorurii de metil.

Clorura de metil, CH_3Cl , aparținând grupei punctuale C_{3v} , are șase moduri normale de vibrație (v. fig. III.56 și tabela III.58), toate active în Raman și infraroșu; dintre acestea, trei sînt total simetrice (A_1) și trei dublu degenerate (E). În orice alt model, mai puțin simetric, ar exista nouă vibrații fun-

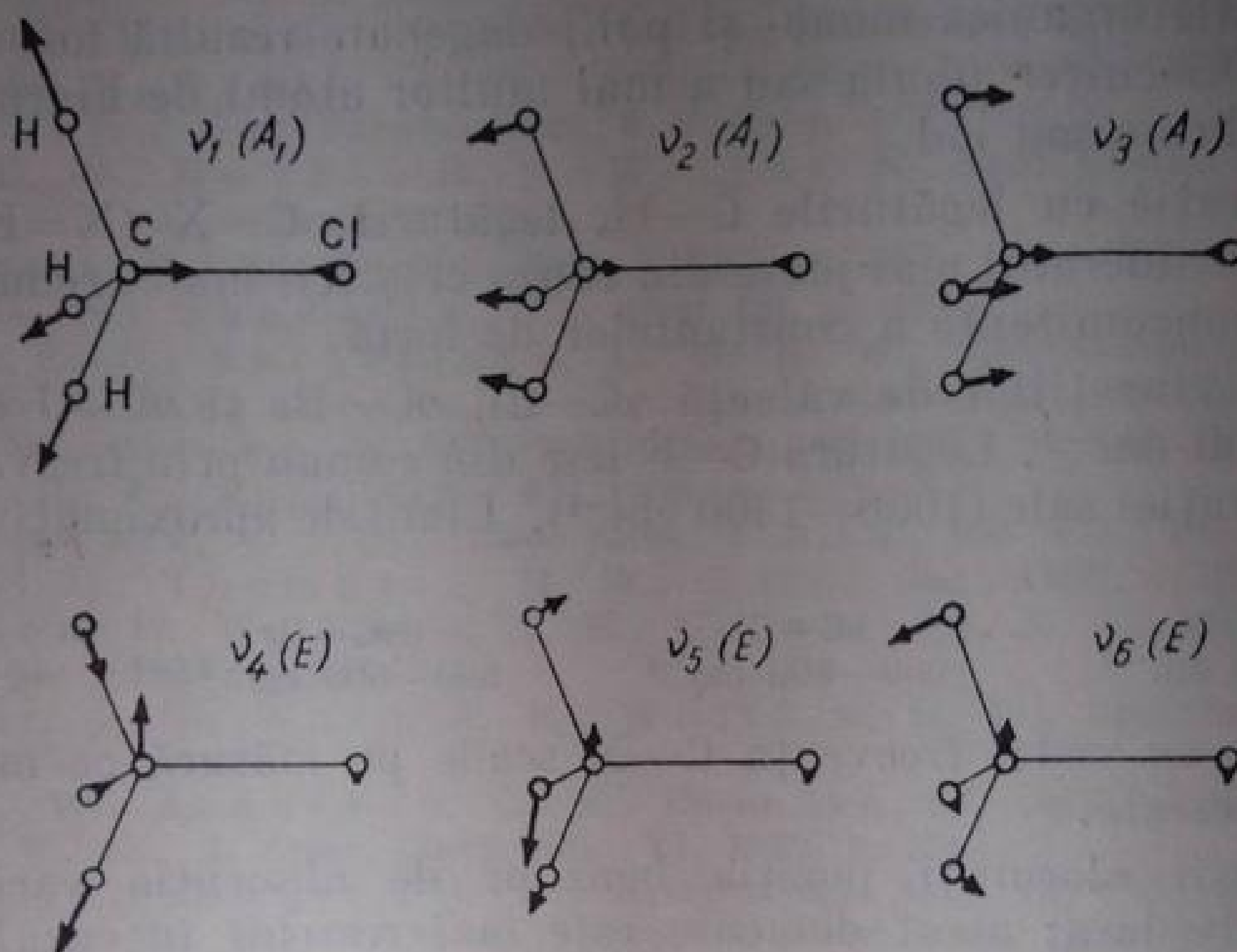


Fig. III. 56. Modurile normale de vibrație ale moleculei de clorură de metil (grupa punctuală C_{3v}).

damentale active în infraroșu. Vibrațiile total simetrice ν_1 , ν_2 și ν_3 dau loc unor benzi *paralele*, iar vibrațiile dublu degenerate provoacă apariția unor benzi *perpendiculare* (v. p. 101). În spectrul infraroșu se observă, de fapt, patru benzi paralele intense, dar este foarte probabil ca absorbțiile de la 2878,8 și 2966,2 cm^{-1} să fie componentele dubletului rezultat în urma unei rezonanțe Fermi (v. p. 95) la care participă prima armonică a benzii de la 1453,2 cm^{-1} .

Tabela III.58

Frecvențe fundamentale în CH_3Cl (vapori) [1]

Frecvența ν_0 , cm^{-1}	Vibra- ția	Specia	Tipul vibrației	Frecvența ν_0 , cm^{-1}	Vibra- ția	Specia	Tipul vibrației
732,1 (<i>fi</i>)	ν_3	A_1	$\nu\text{C}-\text{Cl}$	1454,6 \perp (<i>m</i>)	ν_5	E	δCH_3
1015,0 \perp (<i>m</i>)	ν_6	E		2966,2 (<i>fi</i>)	ν_1	A_1	νCH
1354,9 (<i>i</i>)	ν_2	A_1	δCH_3	3041,8 \perp (<i>i</i>)	ν_4	E	νCH

În acest caz, dubletul ar corespunde unei singure frecvențe fundamentale. Admițându-se această ipoteză pot fi explicate toate benzile de combinație din spectrul clorurii de metil [1].

La compararea vibrațiilor fundamentale din cele patru halogenuri de metil se observă scăderea frecvenței vibrației ν_3 la trecerea de la CH_3F la CH_3J . Acest fapt arată că atribuirea $(\nu_{\text{C-X}})$ este corectă. Constanta de forță a legăturii scade în aceeași ordine (v. tabela III.59).

Tabela III.59

Frecvențele de vibrație și constantele de forță ale legăturilor C—X [2]				
Compusul halogenat	$\text{CH}_3\text{—F}$	$\text{CH}_3\text{—Cl}$	$\text{CH}_3\text{—Br}$	$\text{CH}_3\text{—J}$
ν, cm^{-1}	1048	710	595	525
$k \cdot 10^{-5}, \text{dyn/cm}$	5,10	3,12	2,62	2,16

Au fost de asemenea identificate vibrațiile fundamentale din compușii policlorurați ai metanului (clorură de metilen- CH_2Cl_2 , cloroform- CHCl_3 și tetraclorură de carbon- CCl_4) [1].

Compușii 1,2-dihalogenați și 1,1,2,2-tetrahalogenați ai etanului constituie exemple clasice de molecule la care s-a pus în evidență izomeria conformațională prin analiza spectrelor de vibrație [3—8].

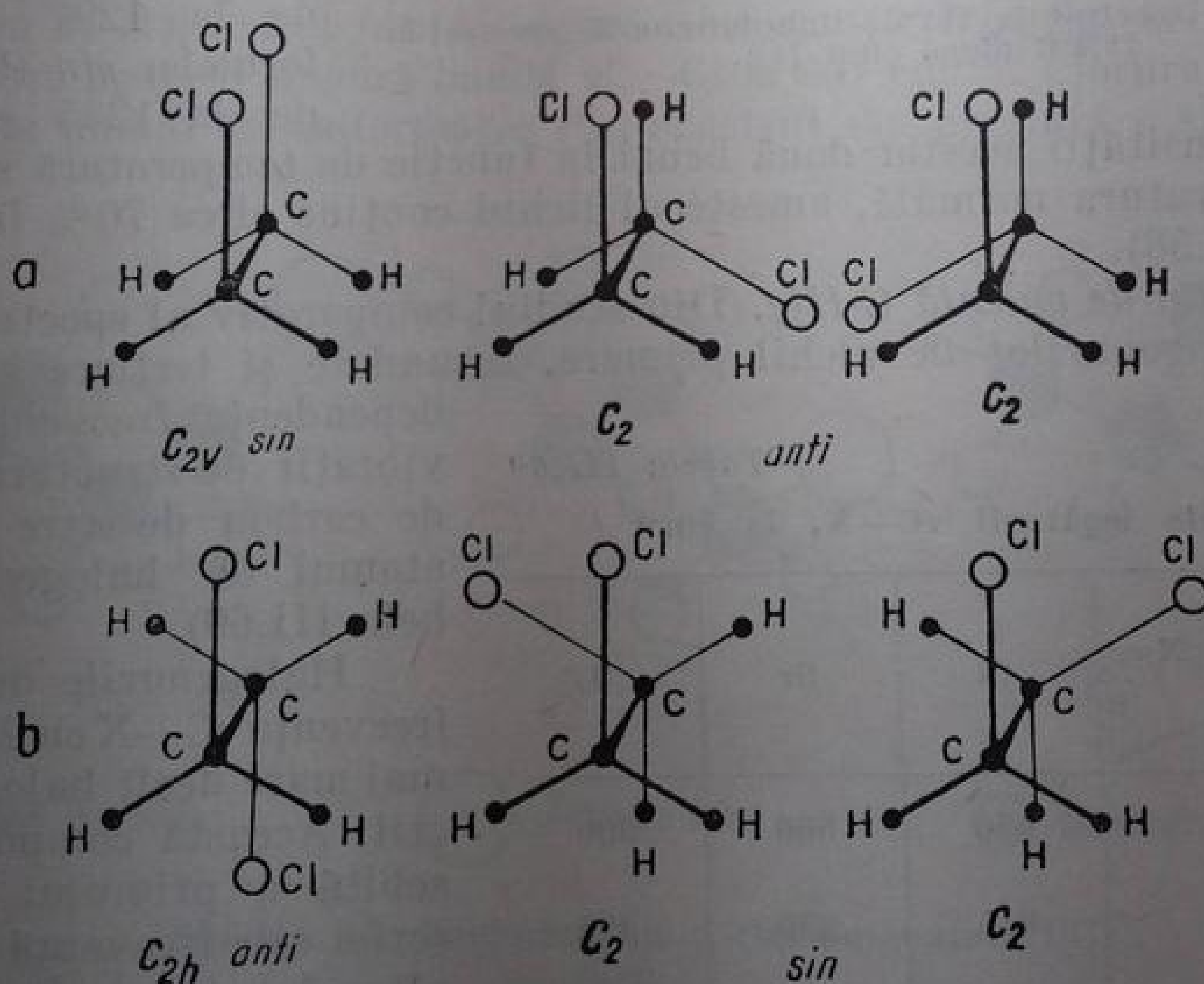


Fig. III. 57. Conformațiile dicloreetanului:
a — conformații eclipsate; b — conformații intercalate.

Teoretic, la 1,2-diclor- și 1,2-dibrom-etan pot rezulta prin rotația restrânsă în jurul legăturii C—C, trei conformații eclipsate (una sin-C_{2v} și două anti-C_2 -echivalente) [9] (fig. III.57). Formele *anti* fiind enantiomere au

spectre identice; în aceste forme, toate modurile de vibrație sînt active atît în infraroșu cît și în Raman; în conformația eclipsată *sin*, cu simetria C_{2v} , sînt permise coincidențe pentru toate vibrațiile în afară de cele din clasa A_2 . Pentru conformația intercalată *anti*, cu simetrie C_{2h} se aplică regula exclu-

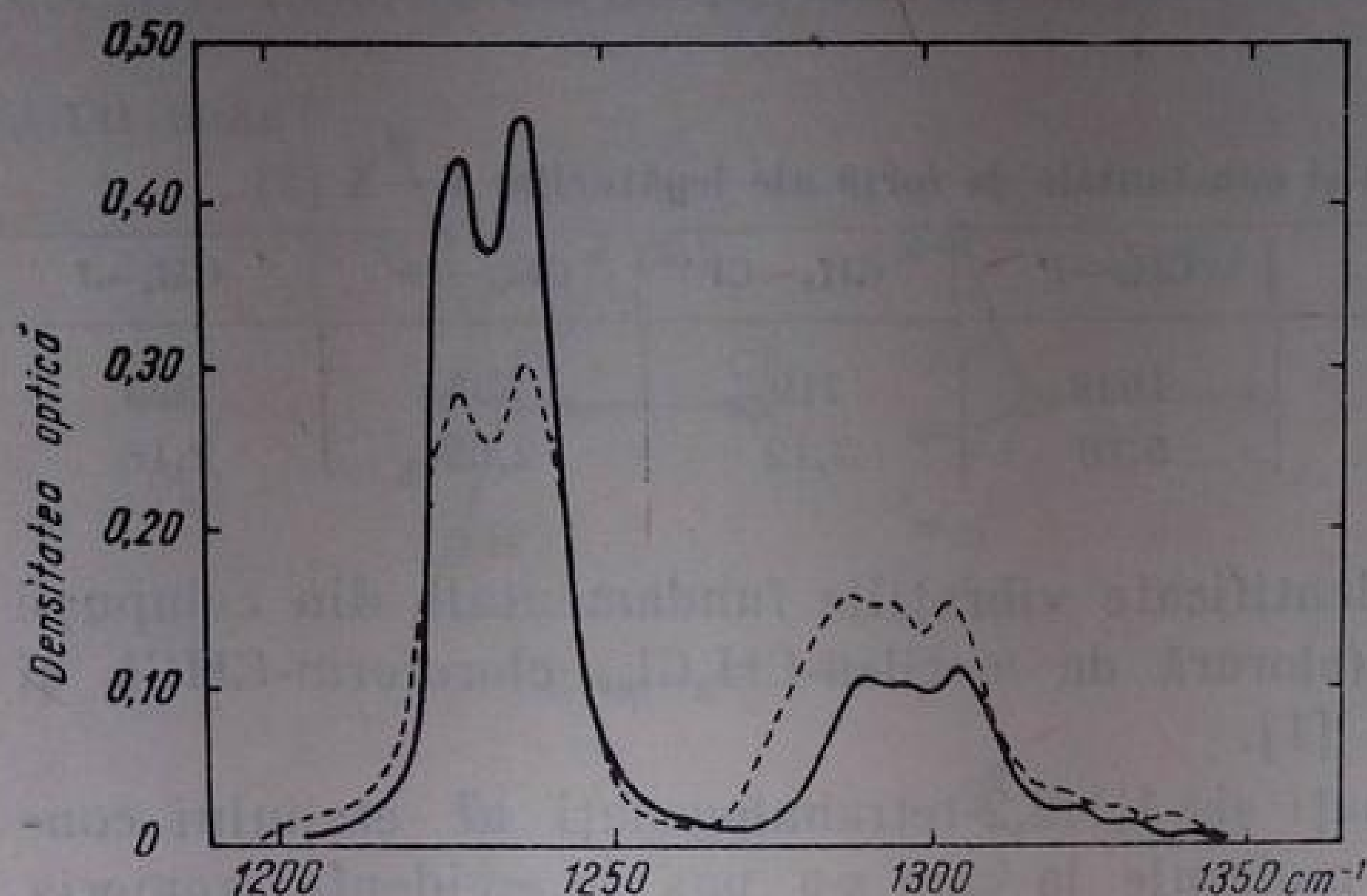


Fig. III. 58. Dependența de temperatură a proporției izomerilor conformaționali de dicloretan:

linia continuă — spectrul la 151°C; linia întreruptă — spectrul la 25,6°C (după citat [4]).

variația intensității acestor două benzi în funcție de temperatură s-a stabilit că, la temperatura normală, amestecul lichid conține circa 70% izomer *anti* [4] (fig. III.58).

a. *Vibrația de valență C-Hlg.* Din studiul comparativ al spectrelor infraroșii ale halogenurilor de alchil primare, secundare și terțiare s-a stabilit

dependența frecvenței acestei vibrații de structura atomului de carbon de care este legat atomul de halogen [10] (tabela III.60).

Tabela III.60

Frecvențele legăturii $\nu C-X$, în cm^{-1}

Compusul halogenat \ X=	Cl	Br	I
CH_3-CH_2-X	656	560	500
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH-X \end{matrix}$	615	536	495
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3-C-X \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	570	514	490

Vibrația legăturii $C-X$ reprezintă o vibrație mai complicată, puternic influențată de structura moleculară din vecinătatea legăturii. Pentru această clasă de compuși a fost mai greu să se stabilească relații precise între structura

ziunii mutuale care interzice total coincidențele. Formele *sin* intercalate sînt enantiomere. În urma studierii spectrelor infraroșii la diferite temperaturi s-a ajuns la concluzia că la temperaturi joase este stabilă forma intercalată *anti*, iar la temperatura normală există un amestec al formelor *anti* și *sin* intercalate. În 1,2-diclor-etan s-a atribuit conformației intercalate *anti* (C_{2h}) banda de la 1291 cm^{-1} , iar formelor *sin* (C_2), banda de la 1235 cm^{-1} . Din

Halogenurile de metil au frecvența $\nu C-X$ cu 25–55 cm^{-1} mai mare decît halogenurile de etil. Această comportare deosebită a primului termen al seriei este frecventă și în cazul altor funcțiuni. În seria halogenurilor de etil, izopropil și *terț*-butil, frecvența scade cu 86 cm^{-1} la clorură, 46 cm^{-1} la bromură și 10 cm^{-1} la iodură.

moleculară și frecvența vibrației legăturii carbon-halogen, întrucât spectrele termenilor superiori din seria omoloagă a halogenurilor de alchil se complică din cauza interacțiunilor care au loc între vibrațiile legăturii C—X și alte vibrații din restul hidrocarbonat al moleculei; la această complicare contribuie și creșterea numărului de benzi datorită izomerilor conformaționali.

În unele halogenuri de alchil cu mai mult de doi atomi de carbon s-a observat dedublarea unor benzi în regiunea vibrațiilor de valență C—X. Fenomenul a fost atribuit, încă din primele lucrări în acest domeniu, prezenței a doi sau mai multor izomeri conformaționali [11, 12]. Studii sistematice recente, efectuate la un număr mare de cloruri de alchil primare, secundare și terțiare, au permis să se stabilească relații precise între absorbția legăturilor C—Cl și stereochemia acestor compuși [13].

La clorurile de alchil primare sînt posibili trei izomeri conformaționali, datorită rotației libere în jurul legăturii carbon-carbon, care unește grupa CH_2Cl cu restul catenei. Doi dintre ei fiind enantiomeri nu pot fi distinși spectroscopic, astfel încît vor exista benzi de absorbție C—Cl distincte numai pentru două forme izomere.

În fig. III.59—III.61 s-au notat cu P , S și T clorurile primare, secundare și terțiare respective [14]. Indicele H corespunde conformației în care atomul de clor este în poziție *trans* față de un atom de hidrogen, iar indicele C indică un atom de clor în poziția *trans* față de un atom de carbon.

Clorura de etil există într-o singură conformație P_H (fig. III.59); în spectrul infraroșu apare o singură bandă $\nu\text{C—Cl}$ la 657 cm^{-1} . Clorura de neopentil poate exista numai în conformație P_C ; spectrul său prezintă o singură bandă

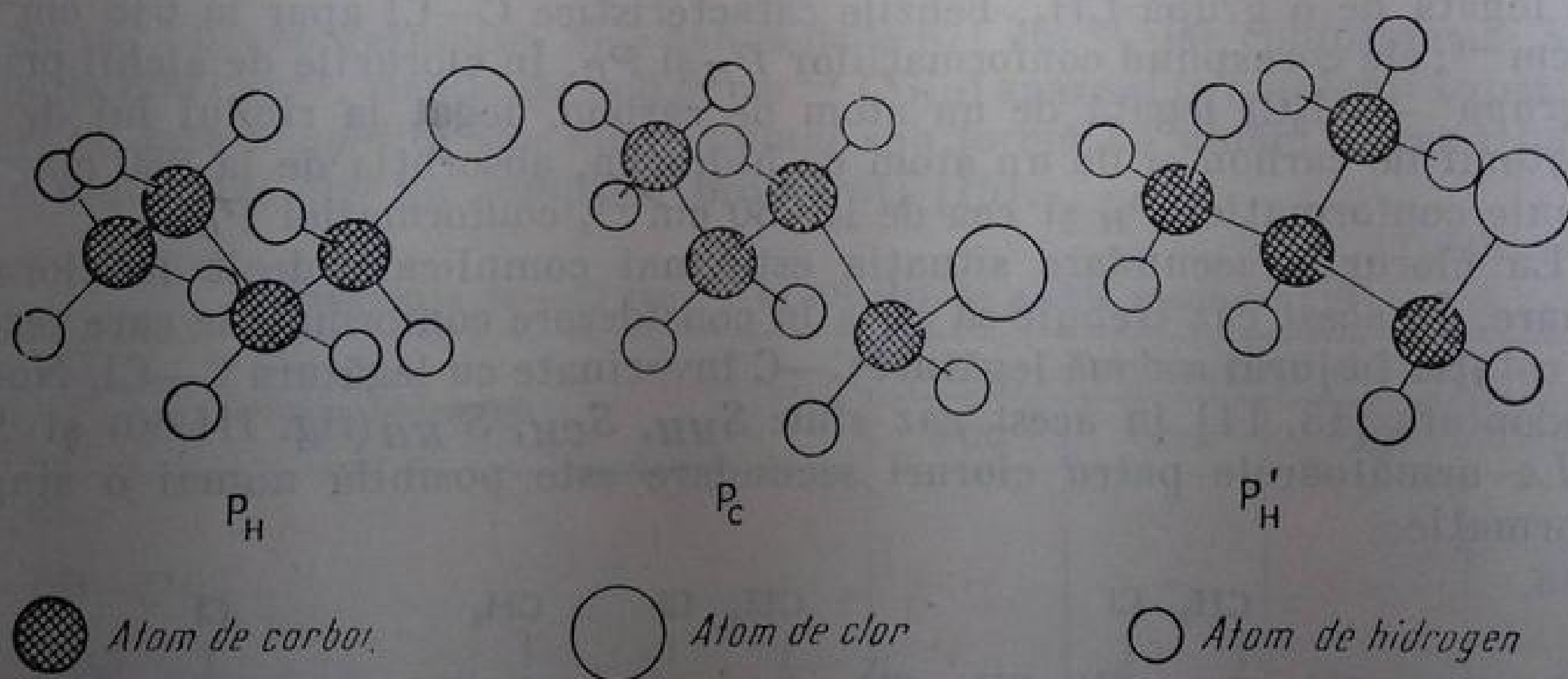


Fig. III. 59. Conformațiile 1-clor-butanului [13].

$\nu\text{C—Cl}$ la 723 cm^{-1} . Clorura de izobutil, care are o grupă CH_3 în poziția α față de atomul de clor, reprezintă cazul tipic în care poate exista o conformație P_H și două conformații P_C enantiomere. Prin urmare, în spectrul infraroșu apar două benzi. Banda de la 730 cm^{-1} este atribuită conformației P_C (prin analogie cu clorurile de alchil primare cu catenă normală). Cea de-a doua bandă apare la 686 cm^{-1} , deci cu 35 cm^{-1} mai înaltă decât a unei conformații

P_H normale. Deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte se remarcă și la alte cloruri de alchil ramificate în poziția α și se consideră caracteristică acestei structuri. Această conformație se notează cu P'_H pentru a o distinge de conformația P_H posibilă numai în moleculele care au cel puțin o grupă CH_2 între grupa CH_2Cl și restul catenei (v. tabela III.61).

Tabela III.61

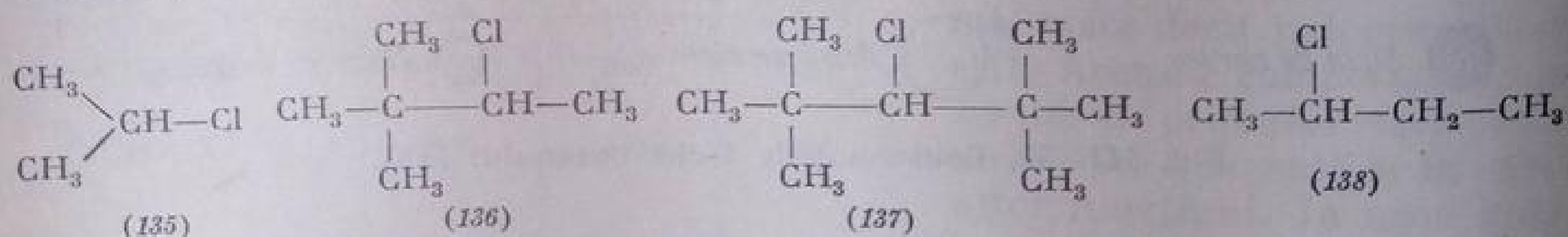
Frecvențe $\nu\text{C—Cl}$ (cm^{-1}) în cloruri de alchil primar [13]

Compusul halogenat	Conformația		
	P_C	P'_H	P_H
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$	—	—	657i
$(\text{CH}_2)_3\text{C—CH}_2\text{Cl}$	723i	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{Cl}$	730i	686i	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	730	—	648
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	730	—	649
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ ($n=4\dots6,15$)	727	—	648—650
	731		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{Cl}$	727	679	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{Cl}$	728	681	
$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_3\text{—CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} \end{array}$	728	—	653
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	731	—	648
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$	736	—	648

Din cele arătate rezultă că în clorurile de alchil primar în care grupa $\text{—CH}_2\text{Cl}$ este legată de o grupă CH_2 , benzile caracteristice C—Cl apar la 648 cm^{-1} și 730 cm^{-1} ; ele corespund conformațiilor P_H și P_C . În clorurile de alchil primar cu grupa $\text{—CH}_2\text{Cl}$ legată de un atom de carbon, legat la rândul lui de alți doi atomi de carbon și de un atom de hidrogen, absorbția de la 680 cm^{-1} se atribuie conformației P'_H și cea de la 730 cm^{-1} , conformației P_C .

La clorurile secundare situația este mai complicată decât la clorurile primare. În acest caz trebuie să se ia în considerare conformațiile care rezultă prin rotația în jurul a două legături C—C învecinate cu legătura C—Cl . Notățiile adoptate [13, 14] în acest caz sînt: S_{HH} , S_{CH} , S'_{HH} (fig. III.60) și S_{CC} .

La următoarele patru cloruri secundare este posibilă numai o singură conformație:



2-Clor-propanul (135) există numai în conformație S_{HH} . Spectrul are o singură bandă în regiunea vibrației de valență C—Cl , la 611 cm^{-1} . O bandă între 608 și 612 cm^{-1} din halogenurile secundare se poate atribui deci conformației S_{HH} (fig. III. 60 și tabela III. 62).

2,2-Dimetil-3-clor-butanul (136) poate exista numai în conformația S_{CH} (fig. III.60). În spectru apar două benzi în regiunea C—Cl la 730 cm^{-1} și

667 cm^{-1} . Se observă că o serie de compuși halogenați capabili să existe în conformația S_{CH} prezintă benzi între 655 și 672 cm^{-1} . Dintre cele două absorbții, cea de la 667 cm^{-1} se atribuie conformației S_{CH} ; banda de la 730 cm^{-1} nu este datorită unei vibrații C—Cl.

3-Clor-2,2,4,4-tetrametil-pentanul (137) există numai în conformația S_{CC} căreia i se atribuie banda de la 758 cm^{-1} . Banda alăturată, de la 733 cm^{-1}

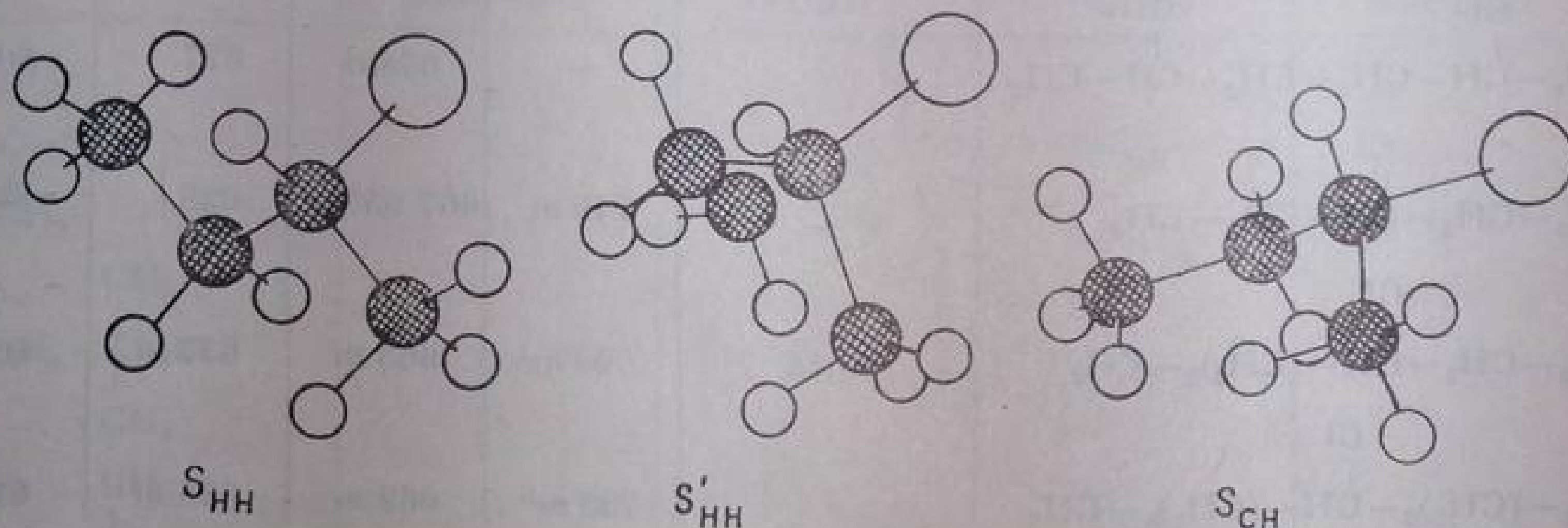


Fig. III. 60. Conformațiile 2-clor-butanului [13].

nu are o atribuție precisă; se presupune că ar corespunde unei vibrații a grupei butil învecinate cu grupa $>\text{CHCl}$.

2-Clor-butanul (138) prezintă trei benzi: la 671, 628 și 609 cm^{-1} și poate să apară în trei conformații: S_{CH} , S_{HH} și S'_{HH} (fig. III.60).

Se atribuie conformației S_{CH} banda de la 671 cm^{-1} , iar conformației S_{HH} , cea de la 609 cm^{-1} . Banda de la 628 cm^{-1} (S'_{HH}) apare și în omologii superiori; uneori ea este acoperită sau apare numai sub formă de umăr; această bandă apare mult mai clar în compușii bromurați [15].

Tabela III.62

Freevențe $\nu\text{C—Cl}$ (cm^{-1}) în cloruri de alchil secundar [13]

Compus halogenat	Conformația (fig. III.60)			
	S_{CC}	S_{CH}	S'_{HH}	S_{HH}
$\text{CH}_3 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$	—	—	—	611i
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$	—	667	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	758	—	—	—
$\text{CH}_3 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	—	671 m	628 m	609i
$\text{CH}_3 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	—	670 m	—	612i

continuare (Tabela III.62)

Compus halogenat	Conformația (fig. III.60)			
	S_{CC}	S_{CH}	S'_{HH}	S_{HH}
$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	—	672m	—	611i
$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	—	678m	627	609i
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	749 m	667 655m	628	609i
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	753 m ¹	663 m	637 m	608m
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	733 m ¹	662 m	635 m	610m

¹ Suprapus cu γCH_2r .

La clorurile terțiare (tabela III. 63) atribuțiile sînt mai nesigure. Ele pot forma patru izomeri conformaționali raportați numai la rotația din jurul legăturii C—C din vecinătatea legăturii C—Cl.

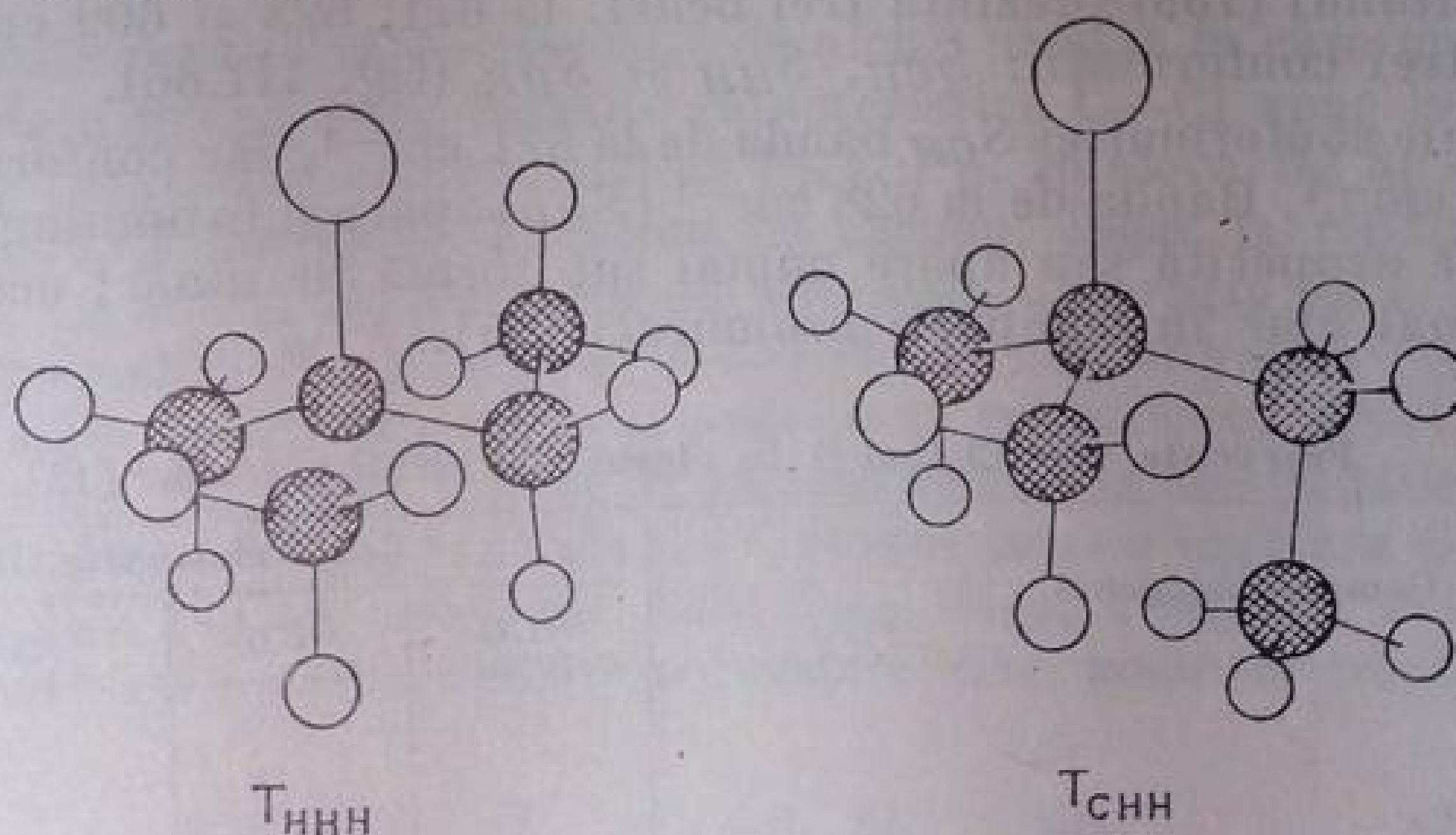
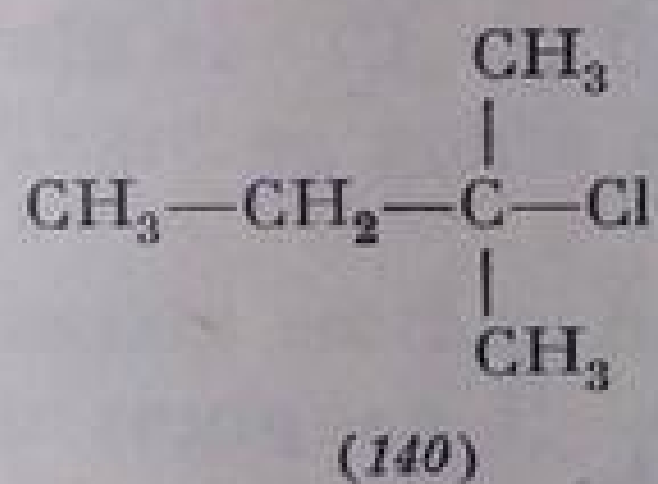
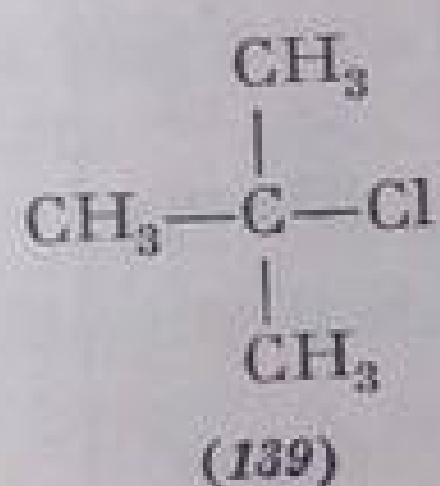


Fig. III. 61. Conformațiile clorurilor terțiare [13].

Clorura de *terț*-butil (139) are o singură conformație T_{HHH} care absoarbe la 569 cm^{-1} . 2-Clor-2-metil-butanul (140) prezintă doi izomeri conformaționali T_{HHH} și T_{CHH} (fig. III. 61); în spectrul acestui compus există două



benzi intense; la circa 560 și 620 cm^{-1} . Banda de la 560 cm^{-1} se atribuie, prin analogie cu clorura de *terț*-butil, conformației T_{HHH} , iar cea de la 620 cm^{-1} , conformației T_{CHH} .

Tabela III.63

Freevențe $\nu\text{C—Cl}$ (cm^{-1}) în cloruri de alchil terțiar [13]

Compusul halogenat	Conformația			
	neatribuit	T_{CHH}	T_{HHH}	neatribuit
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	—	569	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	620	560	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	746	632	572	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	743	611	569	508
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	734	617	570	540

În celelalte conformații posibile, clorurile terțiare absorb la 500—550 cm^{-1} și 700—750 cm^{-1} ; atribuirea acestor benzi este dificilă.

În tabela III.64 sînt redată regiunile absorbțiilor caracteristice ale clorurilor de alchil (primar, secundar și terțiar) în diferite conformații.

Tabela III.64

Freevențe $\nu\text{C—Cl}$ în cloruri de alchil [13]

Cloruri de alchil primar		Cloruri de alchil secundar		Cloruri de alchil terțiar	
Confor- mația	Freevența cm^{-1}	Confor- mația	Freevența cm^{-1}	Confor- mația	Freevența cm^{-1}
P_H	648—657	S_{HH}	608—617	T_{HHH}	560—581
P'_H	679—686	S'_{HH}	627—637	T_{CHH}	611—632
P_C	723—730	S_{CH} S_{CC}	655—674 758		

Cunoscînd poziția benzilor din aceste regiuni se poate determina, într-o clorură necunoscută, atît caracterul halogenurii cît și stereochemia moleculei din vecinătatea legăturii C—Cl.

În seria omologă a bromurilor de alchil, începînd cu bromura de etil, se remarcă două benzi în regiunea C—Br, care au fost atribuite prezenței izomerilor conformaționali în echilibru [12].

Tabela III.65

Frecvențe caracteristice ν C—Br în bromurile de alchil [7, 12]

Compusul halogenat	Frecvențe în regiunea ν C—Br, cm^{-1}		Observații
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$	681	565	O singură conformație posibilă
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$	647	567	
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—Br}$	645	564	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH—Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	678	543	O singură conformație posibilă
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH—CH}_2\text{—Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	653	622	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	650	568	
$(\text{CH}_3)_3\text{C—Br}$	679	517	O singură conformație posibilă

Deși bromurile de etil, izopropil și *terț*-butil nu prezintă decît un singur tip de conformație, în regiunile ν C—Br ale spectrelor respective există cîte două benzi (v. tabela III.65). Prezența unei absorbții suplimentare este deci datorită unei alte cauze; cea mai corectă explicație este, probabil, rezonanța Fermi, fie a unei armonici a vibrației de deformare cu o vibrație fundamentală, fie a unei vibrații a legăturii C—H învecinate cu legătura C—Br.

Iodurile de alchil sînt mai puțin studiate; ele absorb în jurul poziției 500 cm^{-1} [16].

În compuși ca bromura de fenil-etil $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ și 1-fenil-3-brompropanul $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$, există posibilitatea unei rotații libere a catenei, cum și a unei interacțiuni între atomul de halogen și inelul benzenic [12]; bromura de fenil-etil absoarbe la 544 și 649 cm^{-1} , iar bromura de fenil-propil la 563 și 652 cm^{-1} . Bromura de benzil are o singură bandă la 550 cm^{-1} .



2. Halogeno-cicloalcani

În halogenurile de cicloalchil, atomul de halogen poate ocupa o poziție *axială* sau una *ecuatorială*. Cele două conformații au frecvențe C—Hlg diferite. În tabela III.66 sînt redată frecvențele celor trei monohalogeno-ciclohexani [17].

La clor-ciclohexan, în stare lichidă, există un echilibru dinamic între conformațiile cu atomul de halogen ecuatorial și cele cu halogen axial, datorită trecerii ușoare a unei forme în cealaltă. Cei doi izomeri conformaționali coexistă și în stare de vapori; în spectrul infraroșu apar două benzi. În stare cristalină, banda de la 688 cm^{-1} dispare; aceasta arată că în cristal molecula există într-o singură conformație [18].

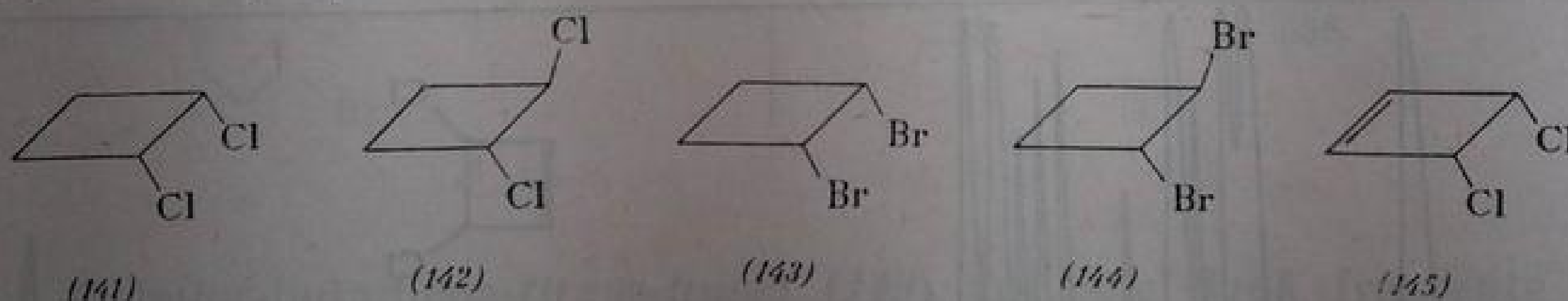
Observațiile acestea sînt confirmate de cercetările din seria sterolilor, în care conformațiile legăturilor C—Hlg au fost stabilite și pe alte căi [19]. Faptul că legăturile ecuatoriale au frecvențe mai înalte decît cele axiale servește curent în analiza conformațională [19a, 19b]; intensitatea benzilor este de asemenea mai mare [17]. În 1,2-dihalogeno-ciclohexani

Tabela III 66
Frecvențe $\nu\text{C—X}$ (cm^{-1}) în halogeno-ciclohexani în stare lichidă

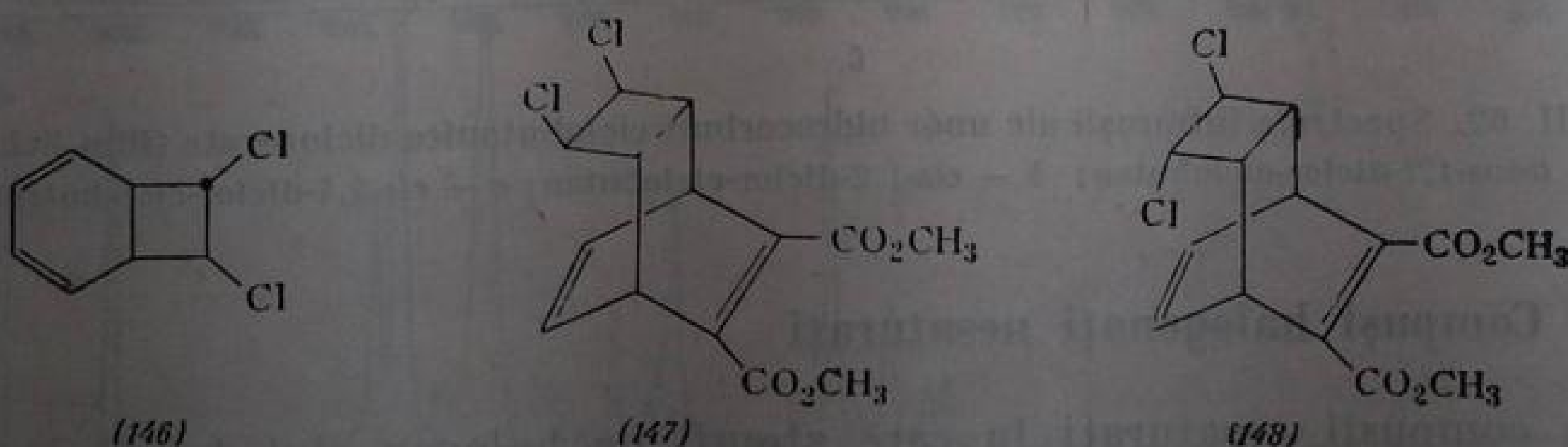
X=	Legătura ecuatorială	Legătura axială
		
Cl	742	688
Br	685	658
J	654	639

[20], cei doi stereoizomeri *cis* și *trans* pot avea atomii de halogen atît în poziții ecuatoriale (*e*), cît și în poziții axiale (*a*). Izomerul *cis* poate exista într-o singură conformație *a, e* [20, 21]. La izomerul *trans* sînt posibile și conformațiile *a, a* și *e, e*. Studiul spectroscopic al 1,2-diclor-ciclohexanului arată că izomerul *trans*, în soluție sau topitură, conține — în echilibru dinamic — ambii stereoizomeri, $1a, 2a \rightleftharpoons 1e, 2e$. În stare solidă există o singură conformație: *1e, 2e*.

Stereoizomerii *cis-trans* ai 1,2-diclor-ciclobutanului au frecvențele $\nu\text{C—Cl}$ la 680 cm^{-1} (141), respectiv 687 cm^{-1} (142) (fig. III. 62a,b). *cis*-1,2-Dibrom-ciclobutanul (143) absoarbe la 626 cm^{-1} , iar *trans*-1,2-dibrom-ciclobutanul (144), la 631 cm^{-1} [12].



În *cis*-3,4-diclor-ciclobutenă (145), banda $\nu\text{C—Cl}$ are o frecvență de 603 cm^{-1} [23] (fig. III. 62 c).



trans-7,8-Diclor-biciclo-[4,2,0]-octadiena-2,4 (146) absoarbe la 740 cm^{-1} [23,24]. În aducții *cis*- și *trans*-7,8-diclor-biciclo-[4,2,0]-octadienelor-2,4

izomere cu ester acetilen-dicarboxilic (147) și (148) apar benzi ν_{C-Cl} la 677, respectiv 645 cm^{-1} [23].

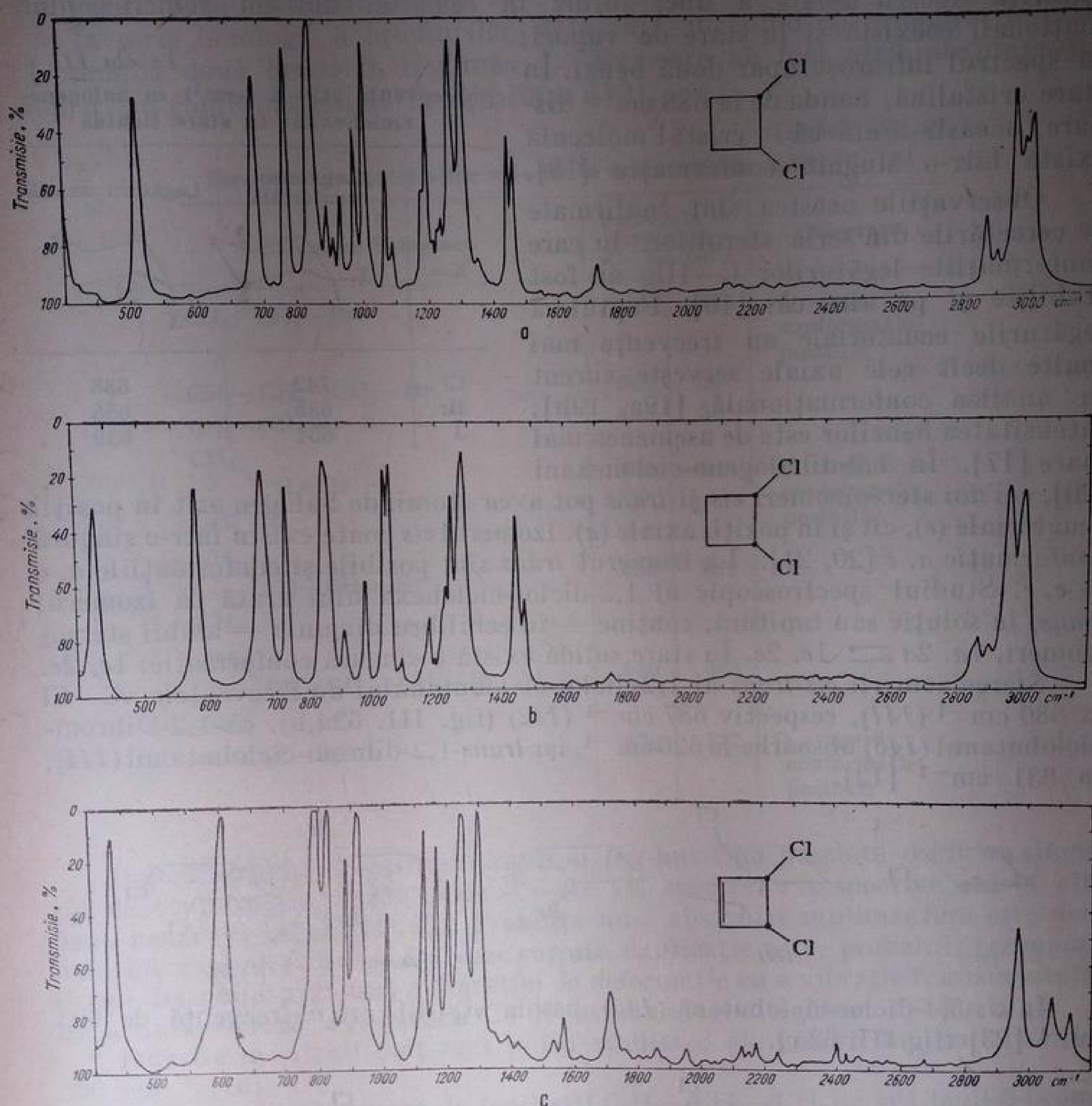


Fig. III. 62. Spectrele infraroșii ale unor hidrocarburi ciclobutanice diclorurate (film lichid):
 a — *trans*-1,2-diclor-ciclobutan; b — *cis*-1,2-diclor-ciclobutan; c — *cis*-3,4-diclor-ciclobutenă.

3. Compuși halogenați nesaturați

La compușii nesaturați în care atomii de halogen sînt legați la unul din atomii de carbon ai dublei legături (halogen vinilic) frecvențele $C-H_{lg}$ sînt mai înalte decît în compușii saturați analogi (v. tabela III.67).

Tabela III.67

Frecvențe $\nu\text{C}-\text{X}$ în halogenuri de vinil [25]

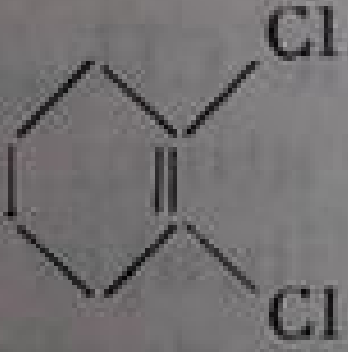
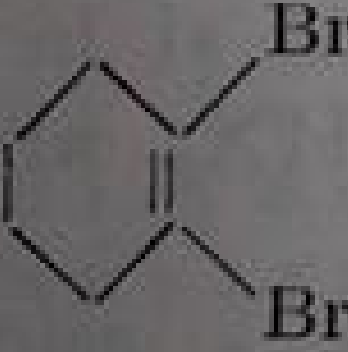
Halogenuri de vinil	Frecvențe $\text{C}-\text{X}$ cm^{-1}	Halogenuri de etil	Frecvențe $\text{C}-\text{X}$ cm^{-1}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	724	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$	655
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$	615	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$	557
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{J}$	535	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{J}$	497

În 1-clor-ciclohexenă, frecvența $\nu\text{C}-\text{Cl}$ este de 730 cm^{-1} , iar în 1-brom-ciclohexenă, 716 cm^{-1} [26].

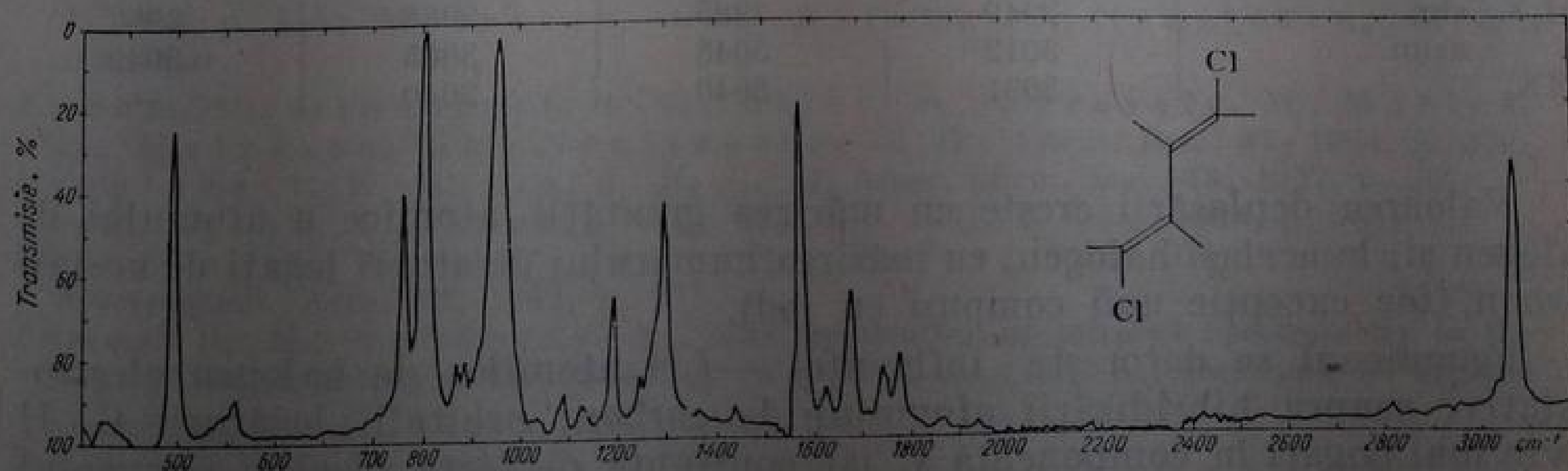
În 1,2-dihalogeno-ciclohexene sînt active în infraroșu ambele vibrații $\nu\text{C}-\text{X}$; vibrația de valență asimetrică are frecvența mai înaltă decît cea simetrică [26] (v. tabela III.68).

Tabela III.68

Vibrații $\nu\text{C}-\text{X}$ (cm^{-1})
în dihalogeno-ciclohexene [26]

Compusul	$\nu\text{C}-\text{X}$ asim	$\nu\text{C}-\text{X}$ sim
	790	575
	753	538

1,4-Diclor-butadiena-(*trans-trans*) (149) are cele două frecvențe $\nu\text{C}-\text{Cl}$ la 760 cm^{-1} și 805 cm^{-1} (fig. III.63) [23].

Fig. III. 63. Spectrul infraroșu al 1,4-diclor-butadienei-(*trans-trans*) (soluție în CS_2 și CCl_4).

4. Compuși di- și polihalogenați cu mai mulți atomi de halogen legați la același atom de carbon

În compușii halogenați de tipul $>CX_2$ și $-CX_3$, frecvența vibrației de valență $\nu C-X$ crește considerabil față de analogii monohalogenati (v. tabela III.69) [27, 28].

Tabela III.69

Freevențe $\nu C-X$ (cm^{-1})
în compuși halogenați [28,29]

X	Tipul compusului	
	$>CX$	$>CX_2$
F	1000—1120	1200—1350
Cl	570—625	710—780
Br	514—560	600—680
J	490—500	—

Grupele CX_2 și CX_3 se comportă ca și grupele CH_2 și CH_3 ; întocmai ca acestea, ele prezintă vibrații de valență și de deformare de tipul celor arătate în fig. III.3 și fig. III.4. Identificarea lor este mai dificilă în cazul compușilor clorurați și bromurați, deoarece vibrațiile de valență respective dau loc la absorbții într-o regiune aglomerată a spectrului, iar cele de deformare au frecvențe prea joase.

Prima armonică a vibrației $C-X$ în compușii policlorurați apare între 1470 și 1500 cm^{-1} .

Vibrațiile legăturilor C—H. Legăturile CH din grupele CH_3 , CH_2 și CH ale atomilor de carbon la care sînt atașați unu, doi sau trei atomi de halogen, suferă influența efectului $-I$ al atomului de halogen. Vibrația de valență asimetrică a grupei CH_3 depășește 3000 cm^{-1} , plasîndu-se în regiunea $\nu C-H$ nesaturat sau aromatic. Deplasări în același sens se remarcă și la grupa CH_2 din compușii dihalogenați, CH_2X_2 . Legătura CH din CHX_3 are frecvențe de 3030—3040 cm^{-1} (tabela III.70) [29].

Tabela III.70

Freevențe νCH în halogenurile de alchil (cm^{-1})

Freevențe	F	Cl	Br	J
CH_3X sim	2964	2966	2972	2970
asim	2982	3042	3056	3060
CH_2X_2 sim	2949	2985	2988	2967
asim	3012	3048	3065	3049
CHX_3	3031	3040	3040	—

Valoarea deplasării crește cu mărirea greutății atomice a atomului de halogen și, la același halogen, cu mărirea numărului de atomi legați de același carbon (fac excepție unii compuși cu iod).

Fenomenul se datorește influenței $-I$ a atomilor de halogen electropozitivi asupra hibridizării atomului de carbon; orbitalii legăturii C—H devin mai bogați în componentă s, iar constanta de forță (deci și frecvența) manifestă o creștere corespunzătoare.

BIBLIOGRAFIE

1. Herzberg, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure**, vol. II, New Jersey, Princeton, van Nostrand, 1960, p. 312 u.
2. Staab, H., **Einführung in die Theoretische Organische Chemie**, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
3. Herzberg, G., citat [1], p. 347.
4. Bernstein, H. G., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1959, p. 256.
5. Mizushima, S., **Structure of Molecules and Internal Rotation**, New York, Academic Press, 1954.
6. Brown, J. K., Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1952, p. 128.
7. Brown, J. K., Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1954, p. 535.
8. Brown, J. K., Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1954, p. 1164.
9. Nenițescu, C. D., **Chimie Organică**. Vol I, ed. 6, București, Editura Didactică, și Pedagogică, 1966, p. 84.
10. Sheppard, N., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 79; Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, p. 527.
11. Lecomte, J., *Bull. Soc. France*, 1959, p. 1073.
12. Mortimer, F. S., Blodgett, R. B., Daniels, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 822.
13. Shippman, J. J., Flott, V. L., Krimm, S., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1613.
14. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Nakamura, K., Hayashi, M., Tsuchiya, S., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1957, p. 970.
15. Shippman, J. J., Flott, V. L., Krimm, S., lucrări nepublicate, după citat [13].
16. Bellamy, L. J., **The Infrared Spectra of Complex Molecules**, Londra, Methuen Co, 1959, p. 332.
17. Larnaudie, M., *Compt. rend.*, **235**, 1952, p. 154; **236**, 1953, p. 909.
18. Kojima, K., Sakashita, K., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 1958, p. 796.
19. Barton, D. H. R., Page, J. E., Shoppee, C. W., *J. Chem. Soc.*, **1956**, p. 331.
- 19 a. Zen-schi Yoshida. *Tetrahedron Letters*, **42**, 1965, p. 3753.
- 19 b. Zen-schi Yoshida. *Tetrahedron Letters*, **32**, 1965, p. 3753, 3763; Masaji Ohno, Masaru Okamoto, Kenekichi Nukuda, *Tetrahedron Letters*, **45**, 1965, p. 4047.
20. Kozima, K., Sakashita, K., Maeda, S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 1965.
21. Carroll, B., Kubler, D. G., Davis, H. W., Wakerg, A. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5382; Stevens, H. C., Grummitt, O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 4876.
22. Avram, M., Marica, E., Nenițescu, C. D., *St. și cerc Chim. București*, **7**, 1959, p. 155; Mateescu, Gh., Avram, M., Nenițescu, C. D., sub tipar.
23. Avram, M., Dinulescu, I. G., Elian, M., Fărcașiu, M., Marica, E., Mateescu, Gh., Nenițescu, C. D., *Chem. Ber.*, **97**, 1964, p. 372.
24. Lippincott, E. R., Lord, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 567.
25. Torkington, P., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, **1944**, p. 303.
26. Chiurdoglu, G., Ottinger, R., Reisse, J., Toussaint, A., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 215.
27. Jones, R. N., Sandorfy, C., **The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure**. În: Weissberger, A., **Technique of Organic Chemistry**, vol. IX, Londra, Interscience, 1956, p. 413.
28. Bellamy, L. J., citat [15], p. 328.
29. Sheppard, N., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 79; Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [27], p. 414.

CAPITOLUL 3

1. COMBINAȚII HIDROXILICE (ALCOOLI, FENOLI)
ȘI DERIVAȚI FUNCȚIONALI

Din punct de vedere spectroscopic, combinațiile hidroxilice pot fi considerate ca derivați ai apei, rezultați prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un radical organic.

Molecula de apă are trei moduri normale de vibrație, reprezentate schematic în fig. 1.36.

Modurile ν_1 și ν_3 corespund aproximativ vibrațiilor de valență simetrică (3652 cm^{-1}) și asimetrică (3756 cm^{-1}) ale legăturilor O—H; vibrația ν_2 (1595 cm^{-1}) este, în principiu, o vibrație de deformare a unghiului H—O—H.

Combinațiile hidroxilice R—OH prezintă, prin analogie cu apa, frecvențele grupei funcționale, perturbate de vecinătatea radicalului organic. De aceea, în spectrele acestor combinații sînt caracteristice vibrațiile de valență și de deformare ale legăturilor O—H și C—O—H.

Banda vibrației de valență a legăturii O—H este una din primele benzi remarcate în spectrul infraroșu încă din anul 1895 [1]. Această bandă a fost intens studiată ulterior, atît în regiunea vibrației fundamentale, cît și în regiunea armonicelor, mai ales în lucrările referitoare la asociațiile inter- și intramoleculare prin legături de hidrogen.

Atomul de oxigen, puternic electronegativ, legat prin cele două valențe ale sale de un atom de hidrogen și de un atom de carbon din radicalul organic, mai posedă două perechi de electroni neparticipanți care, ca și în molecula apei, permit formarea de legături de hidrogen între moleculele de alcool. Prin urmare, în spectrul infraroșu dispăre banda vibrației de valență a grupei hidroxil din alcoolul neasociat și apare în schimb o bandă nouă, la frecvențe mai joase, caracteristică legăturii —O—H...O— din moleculele de alcool asociat. Poziția și intensitatea acestor două tipuri de benzi au constituit și constituie elementele de bază a numeroase studii de structură moleculară.

Grupa hidroxil din alcooli poate să formeze legături de hidrogen și cu alte grupe funcționale, capabile să funcționeze ca donor sau acceptor (v. „Legături de hidrogen”). Vibrația legăturii O—H și, mai ales, a legăturii C—O este apoi influențată de caracterul radicalului hidrocarbonat care conține grupa OH.

Modificările esențiale de frecvență sînt produse prin efectele electronice — inductiv (*I*) și de conjugare (*E*) — exercitate de radicalul R. Efectul de masă sau efectele de câmp duc la variații de frecvență mult mai mici. De aceea se pot deosebi, pe această cale, spectrele diferitelor clase de combinații hidroxilice: a) alcooli saturați, cu grupa OH legată de un rest alchil sau cicloalchil, și alcooli nesaturați sau aromatici, cu grupa OH legată de un atom de carbon saturat din catena unei alchene sau hidrocarburi aromatice; b) fenolii, cu grupa hidroxil legată de un inel aromatic; c) enolii, cu grupa OH legată de atomul de carbon al unei duble legături. Diferențele apreciabile de frecvență se datoresc, între altele, posibilităților de implicare a electronilor nepartici-

panți ai grupei hidroxil în conjugarea cu electronii π ai sistemelor nesaturate și aromatice. Aceasta duce la o mărire a ordinului legăturii C—O cu slăbirea concomitentă a legăturii O—H; prin urmare are loc creșterea constantei de forță, deci a frecvenței legăturii C—O și scăderea corespunzătoare a frecvenței legăturii O—H.

În alcooli saturați, în care radicalul hidrocarbonat R se manifestă numai prin efectul inductiv, se pot distinge diferențe în raport cu natura atomului de carbon (primar, secundar sau terțiar) de care este legată grupa OH.

1. Compuși monohidroxilici

a. **Vibrația de valență OH.** 1. *Alcooli monohidroxilici saturați.* Banda intensă observată în spectrele compușilor hidroxilici între 3500 și 3700 cm^{-1} a fost atribuită vibrației de valență a legăturii O—H. Limitele largi indicate în literatura de specialitate mai veche se datoresc slabei rezoluții spectrale a primelor monocromatoare prevăzute cu prismă de clorură de sodiu. Utilizarea prismelor de fluorură de litiu a permis determinarea mai exactă (3600—3650 cm^{-1}) a regiunii caracteristice vibrației de valență a grupei OH neasociate. Datorită intensității sale mari, banda νOH poate fi ușor deosebită de armonicile sau combinațiile care apar în această regiune [1—5.]

Atribuirea benzii νOH este confirmată de efectul izotopic obținut prin deuterarea grupei hidroxil; absorbția de la circa 3600 cm^{-1} este înlocuită, în acest caz, de absorbția vibrației νOD , în regiunea 2400—2650 cm^{-1} .

Frecvența vibrației νOH neasociat poate fi măsurată cel mai bine în spectrele alcoolilor în stare de vapori sau în soluții foarte diluate (sub 0,005 m) de dizolvanți nepolari (CCl_4 , CS_2). Deoarece grupa hidroxil are tendința pronunțată de a forma legături de hidrogen, la concentrarea soluției, banda hidroxilului neasociat dispăre treptat făcând loc unei benzi largi, de frecvență mai joasă, datorită hidroxilului asociat. În dizolvanți polari, măsurarea frecvenței νOH neasociat este împiedicată de asocierea moleculelor de alcool cu moleculele dizolvantului. Chiar în dizolvanți nepolari apar mici deplasări față de frecvența din spectrul vaporilor, datorită, în parte, unor legături van der Waals cu dizolvantul [1,5].

În seria alcoolilor alifatici saturați, primul termen, metanolul, are frecvența νOH cea mai înaltă (3642 cm^{-1}); la termenii următori frecvența este cuprinsă între 3640 și 3605 cm^{-1} , scăzând în ordinea: alcool primar, secundar, terțiar [1,6]; valorile medii sînt următoarele:

alcool primar	$-\text{CH}_2\text{OH}$	3 642 cm^{-1}
alcool secundar	$>\text{CHOH}$	3 629 cm^{-1}
alcool terțiar	$>\text{COH}$	3 618 cm^{-1}

Intensitatea benzilor scade în aceeași ordine [7]. Micșorarea frecvenței și a intensității în sensul arătat poate fi atribuită efectului inductiv (+I) al grupelor alchil. Ținînd seamă și de posibilitatea suprapunerilor parțiale ale

benzilor νOH neasociat și νOH asociat, schema atribuțiilor de mai sus trebuie utilizată cu multă prudență în caracterizarea alcoolilor [5].

2. *Legături de hidrogen între molecule de alcool.* În stare lichidă, în soluții concentrate sau în stare solidă, banda νOH neasociat de la $3600\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ nu apare; în schimb se remarcă o altă bandă, la $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, mult mai largă și mai intensă (fig. III.64) [1,5,7a].

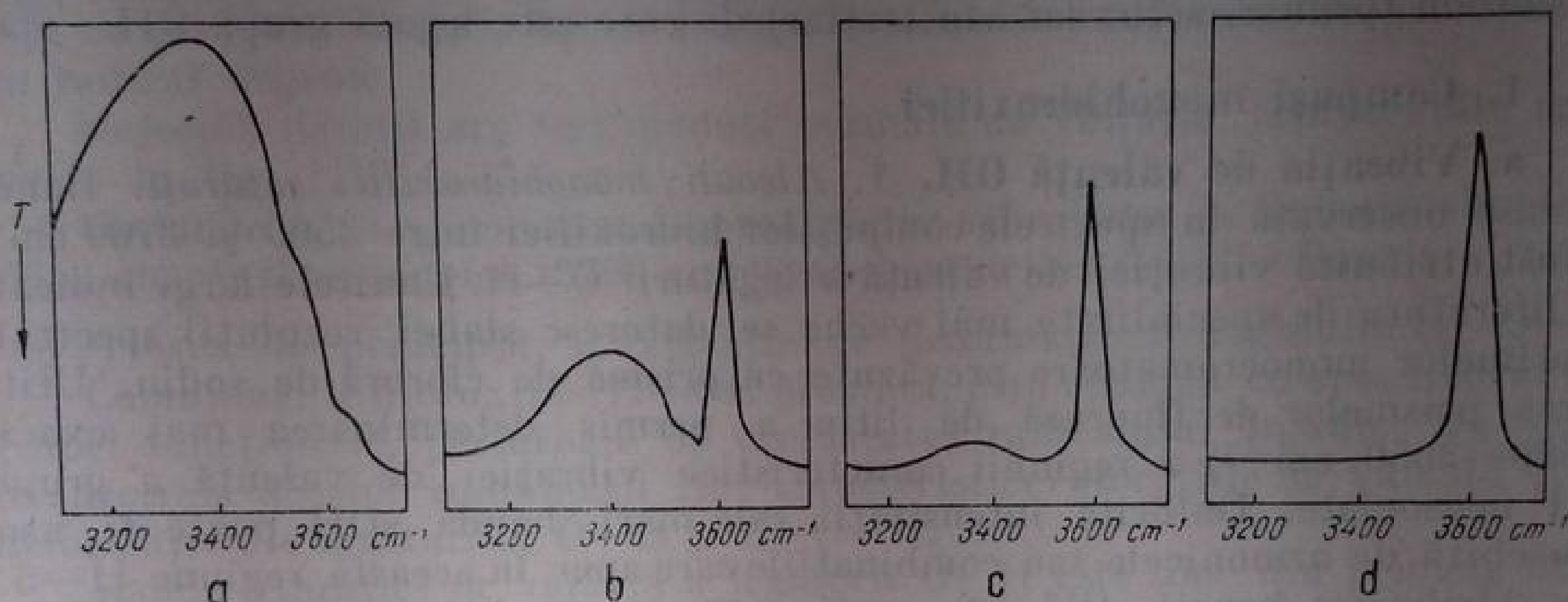


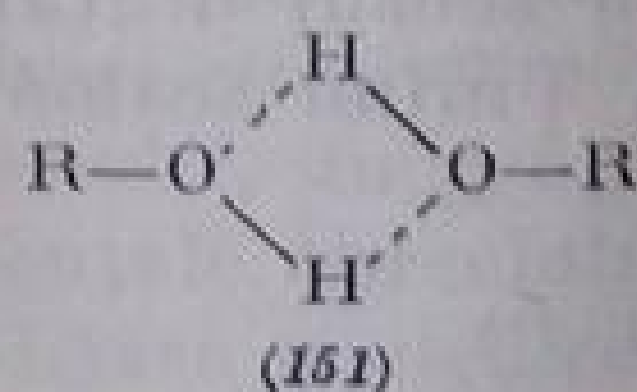
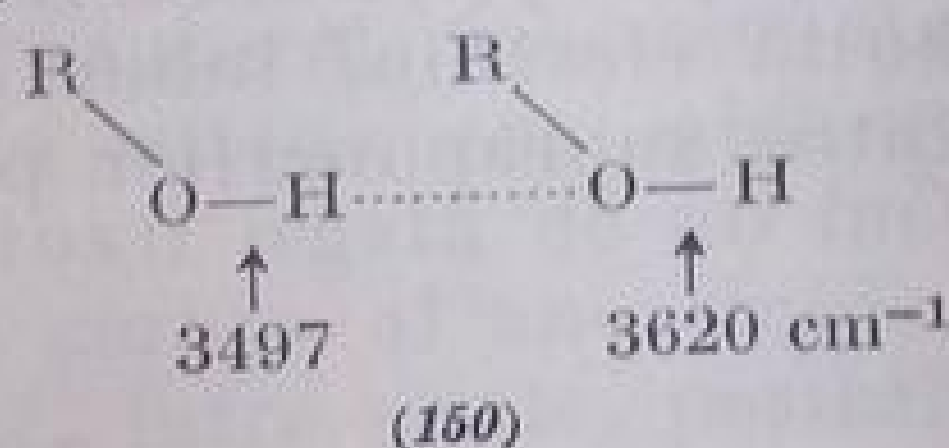
Fig. III. 64. Legături de hidrogen în 1-fenil-ciclobutanol:

a — film lichid; *b* — soluție 0,07 m în CCl_4 ; *c* — soluție 0,05 m în CCl_4 ; *d* — soluție 0,03 m în CCl_4 .

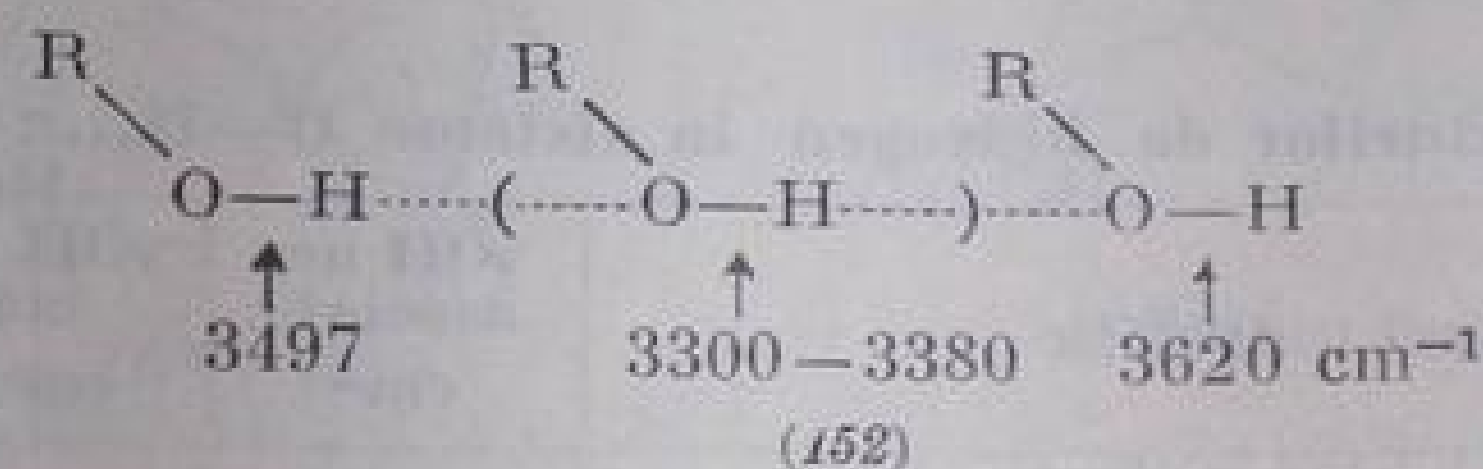
Acest fapt a sugerat ideea că banda νOH asociat constituie numai anvelopa unui număr mare de benzi nerezolvate, corespunzătoare modurilor diferite de asociere ale moleculelor de alcool. Maximul benzii este dependent de concentrație, de natura dizolvantului, de temperatură etc. S-a arătat, la același alcool, că se pot identifica, în funcție de concentrație, trei tipuri de benzi atribuite hidroxilului liber, asociat în forme dimere, sau asociat în forme polimere. Astfel, la ciclohexanol s-au obținut următoarele maxime la diferite concentrații [5]:

0,01 m		3620 cm^{-1}	νOH neasociat
0,03 m	3485,	3620 cm^{-1}	νOH dimer, νOH neasociat
0,1 m	3360,	3485, 3620 cm^{-1}	νOH polimer, νOH dimer, νOH neasociat
0,2 m	3350,	3620 cm^{-1}	νOH polimer, νOH neasociat
1,0 m	3320,	3615 cm^{-1}	νOH polimer, νOH neasociat

În soluții în care asociația dimeră este în proporție mare, se remarcă, uneori, în afară de banda νOH neasociat, o bandă la circa 3620 cm^{-1} , atribuită vibrației hidroxilului terminal (150). De asemenea, banda νOH asociat (3497 cm^{-1}) poate fi scindată într-un dublet datorită contribuției formei dimere ciclice (151) [5].

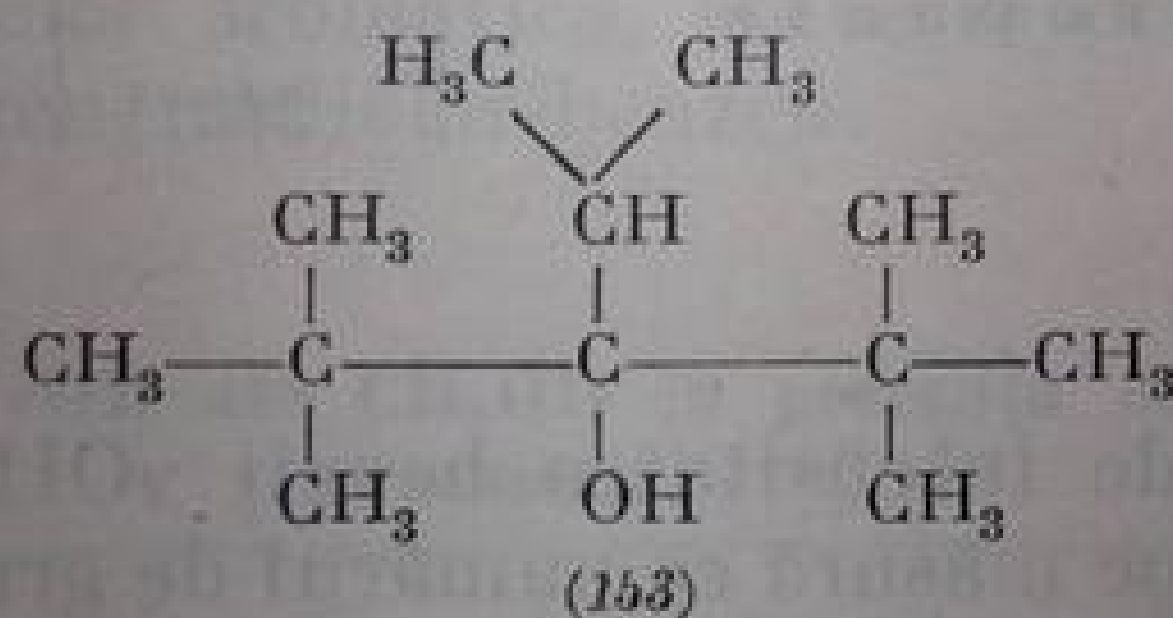


Absorbției formei polimere (152) îi corespunde o bandă intensă între 3300 și 3380 cm^{-1} . În acest mod de asociere, atât atomul de oxigen cât și cel de hidrogen sînt implicați în legături de hidrogen.



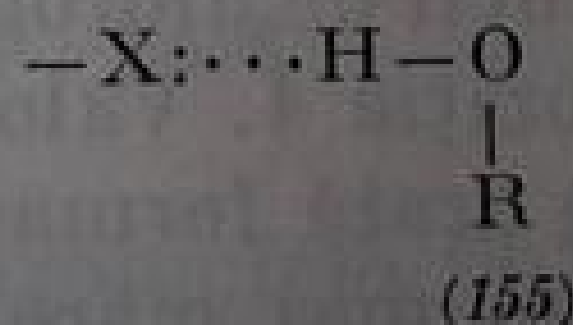
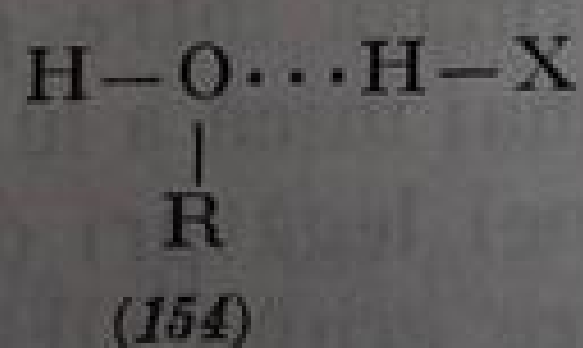
Deoarece legăturile de hidrogen dintre moleculele de alcool se desfac și se refac necontenit, numărul de molecule din aceste roșuri variază cu natura alcoolului, cu temperatura etc. Banda reprezintă de fapt frecvența unui număr mare de legături de diferite tipuri. În filmele subțiri, obținute prin răcirea rapidă a topiturii unor alcooli solizi, frecvențele νOH au valori mai apropiate de cele din soluție concentrată decît de cele din cristal; aceasta arată că, în stare cristalină, moleculele sînt astfel orientate încît să formeze legăturile de hidrogen cele mai puternice [1]. Interpretarea exactă a fenomenului asocierii polimere a grupelor hidroxil a făcut obiectul multor studii teoretice.

În alcoolii ramificați în poziția α , în care din motive sterice nu poate avea loc asociere, spectrul prezintă numai frecvența νOH neasociat [8]; astfel în compusul (153) apare o singură bandă a alcoolului monomer.



Banda νOH poate folosi la stabilirea conținutului de hidroxil neasociat [1]. Măsurarea intensității relative a benzilor OH neasociat și asociat, la concentrații diferite, constituie o cale pentru determinarea constantei de disociere a alcoolilor polimeri [9,9a].

3. *Legături de hidrogen între grupa OH și alte grupe funcționale.* Grupa hidroxil din alcooli poate forma legături de hidrogen cu molecule de donori (154) și de acceptori de protoni (155):



Ca acceptor pot funcționa grupe cu electroni neparticipanți: $\text{C}=\text{O}$, COOR , COOH , OR , NR_2 , halogen [9b—9i] (v. acolo). S-a demonstrat de asemenea posibilitatea formării unor legături de hidrogen prin intermediul electronilor π din legături duble, triple sau din inele aromatice.

În tabela III.71 se prezintă comparativ frecvențele νOH neasociat și νOH asociat la o serie de alcooli primari, $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$, în care grupa hidroxil

este separată de acceptor prin una, două sau trei grupe CH_2 [10]. O interacțiune similară are loc și cu inelul de trei atomi.

Tabela III.71

Freevențele legăturilor de hidrogen în sisteme $\text{O—H}\dots\pi$ (electroni) [10]

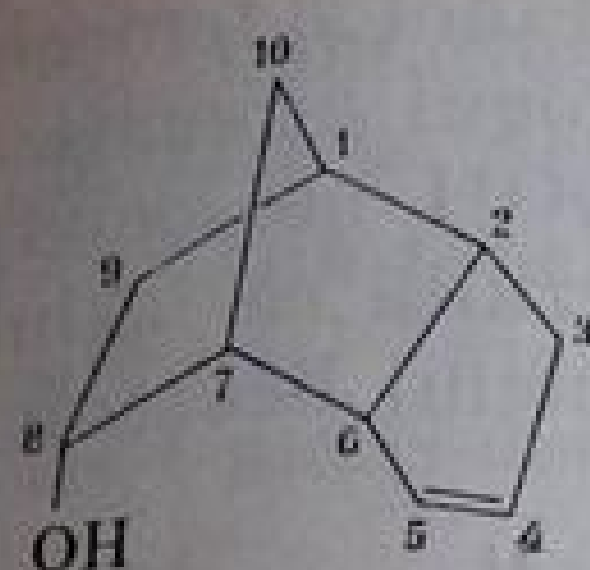
Compusul hidroxic	νOH neasociat cm^{-1}	νOH asociat cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}
Alcooli cu dublă legătură			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	3631 ¹	3618	13
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3634	3594	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3637	—	—
Alcooli cu triplă legătură			
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	—	3620	11—18
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3640	3598	42
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3638	3588	50
Alcooli aromatici			
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$	3632 ¹	3615	17
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3634	3606	28
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3638	—	—
Alcool ciclopropanic			
$\triangle-\text{CH}_2\text{OH}$	3621 ¹	3615	16

¹ Acoperit.

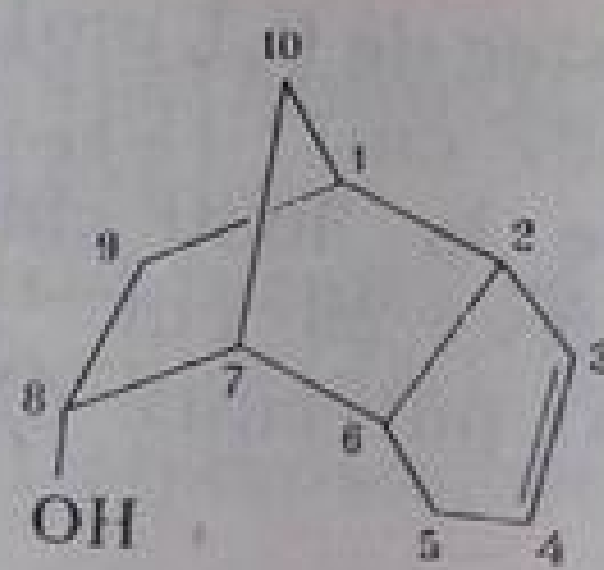
Se constată că, față de intensitatea benzii νOH neasociat, intensitatea benzii νOH asociat scade, pe măsură ce numărul de grupe metilen dintre grupa hidroxil și grupa funcțională donoare de electroni crește; în același timp, $\Delta\nu$ are valori mai mari, ceea ce dovedește o creștere a tăriei legăturii de hidrogen.

Dacă grupa hidroxil face parte dintr-un sistem rigid, din poziția benzilor νOH neasociat și asociat se pot obține informații asupra orientării grupei OH față de dubla legătură sau grupa funcțională acceptoare [10]. Astfel, în *endo*-8-hidroxi-triciclo-[5,2,1.0^{2,6}]-decena-4 (156), frecvența νOH neasociat este de 3624 cm^{-1} , iar frecvența νOH asociat, 3575 cm^{-1} . Distanța între benzi ($\Delta\nu=49\text{ cm}^{-1}$) reflectă tăria legăturii de hidrogen formată între grupa OH din poziția 8 și dubla legătură din poziția 4. Valoarea mai mică a lui $\Delta\nu$ ($3622-3591=31\text{ cm}^{-1}$) în izomerul (156 b) arată formarea unei legături de hidrogen mai slabe în concordanță cu distanța mai mare dintre grupa OH (poziția 8) și dubla legătură (poziția 3). Dintre moleculele cu inele norbornenice (157 a) și (157 b), numai izomerul *endo* poate forma o legătură de hidrogen; astfel în *endo*-2-norbornen-5-ol (157 a), vibrația νOH neasociat are frecvența de 3622 cm^{-1} , iar νOH asociat, 3592 cm^{-1} ($\Delta\nu=30\text{ cm}^{-1}$); 5-*endo*-metil-2-norbornen-5-*exo*-olul (157 b) absoarbe numai la 3610 cm^{-1} (νOH liber) [10].

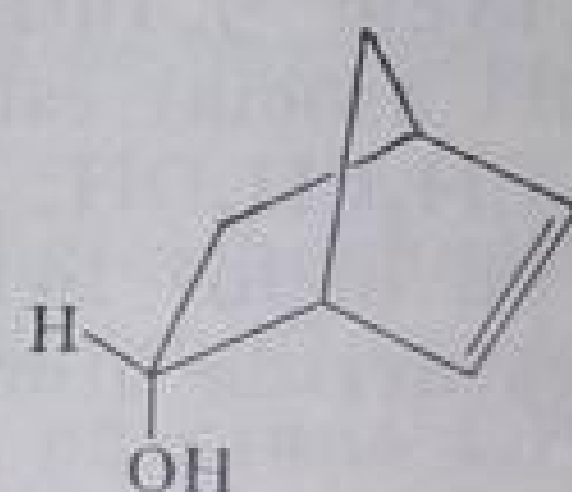
Stereoizomerii *cis* și *trans* ai 1,2-difenil-3,4-dihidroxi-ciclobutenei se deosebesc prin absorbțiile din regiunea νOH [11]. Stereoizomerul *cis* (158 a)



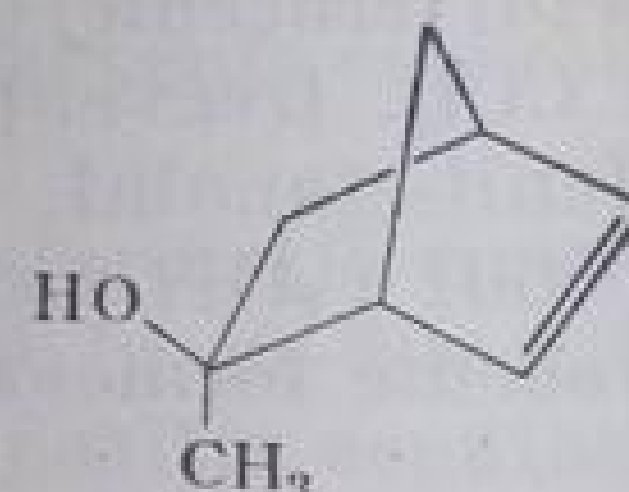
(156a)



(156b)



(157a)

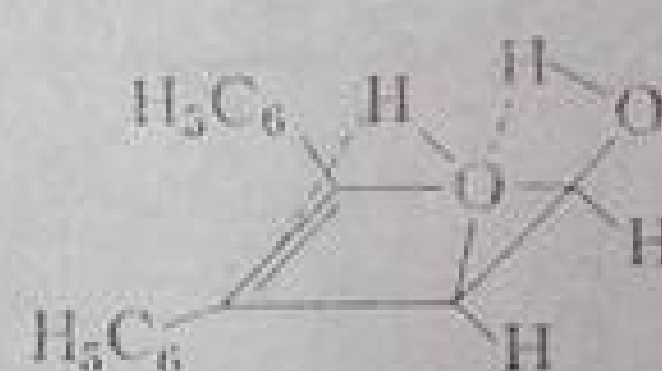


(157b)

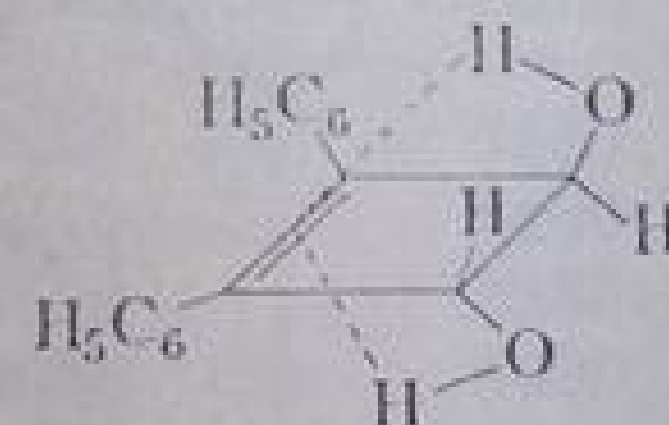
prezintă două benzi în această regiune. Banda de la 3602 cm^{-1} se atribuie legăturii $\text{O}-\text{H} \cdots \pi$, iar cea de la 3557 cm^{-1} , legăturii $\text{OH} \cdots \text{O}$. Stereoizomerul *trans* (158 b) are o singură absorbție, la 3602 cm^{-1} .

Capacitatea de donator de electroni a inelului benzenic [12] a fost demonstrată pe diferite căi. În infraroșu, interacțiunea benzen-alcool metilic a fost urmărită întâi în regiunea armonicelor. Rezultatele obținute în regiunea fundamentalei νOH la interacțiunea CH_3OD cu diferite hidrocarburi aromatice mononucleare [13] sînt redată în tabela III.72.

Din valoarea $\Delta\nu$ se constată că bazicitatea inelului, deci capacitatea de donator de electroni a inelelor aromatice, scade în ordinea: mesitilenă, xilen, toluen, benzen, clor-benzen, *o*-diclor-benzen.



(158a)



(158b)

Tabela III.72

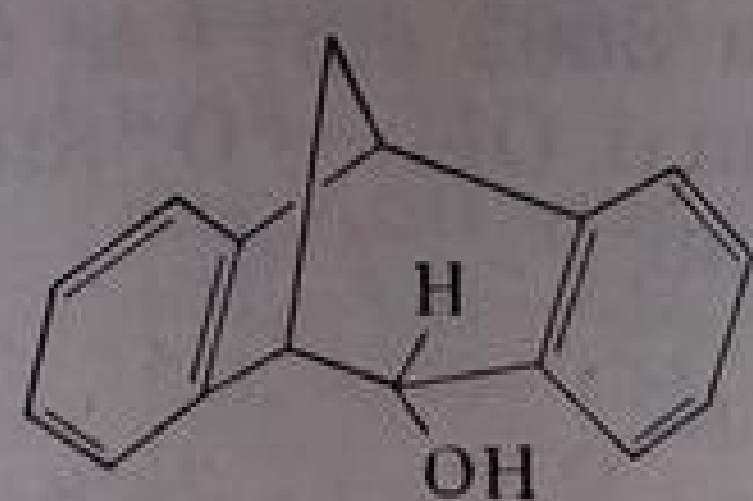
Frecvențe νOD ale CH_3OD în prezență de compuși aromatici [13]

CH_3OD cu:	$\nu\text{OD}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ față de CH_3OD în $\text{CCl}_4, \text{cm}^{-1}$
Tetraclorură de carbon	2689	—
Benzen	2665	24
Toluen	2663	26
<i>o</i> -Xilen	2659	30
<i>m</i> -Xilen	2660	29
Mesitilenă	2655	34
Clor-benzen	2668	21
Brom-benzen	2669	20
<i>o</i> -Diclor-benzen	2676	13

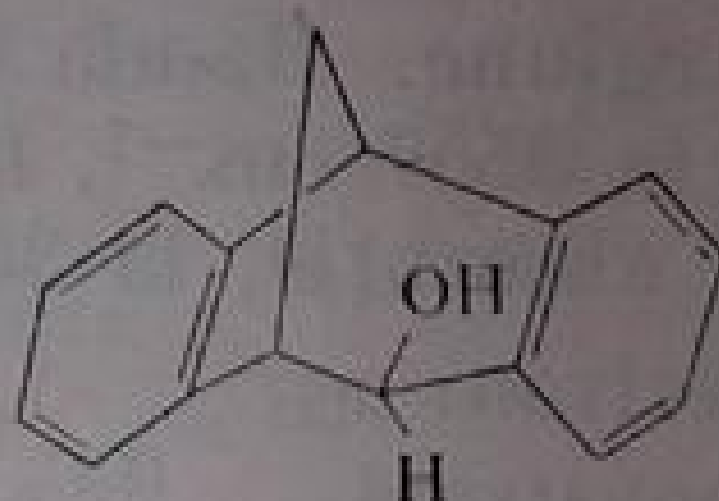
Stereoizomerul *endo* al 2,3,6,7-dibenzobicyclo-[3,2,1]-octa-2,6-dien-4-olului (159 a) are frecvența νOH cu 33 cm^{-1} mai joasă decât stereoizomerul *exo*- (159 b) datorită interacțiunii grupei OH cu inelul benzenic învecinat [14].

Este interesantă demonstrarea formării unei legături de hidrogen intramoleculare cu inelul aromatic al ferocenului [15]: α -hidroxietil-ferocenul (160), în soluție de CCl_4 , prezintă o bandă de 3617 cm^{-1} (νOH neasociat) și o bandă intensă, independentă de concentrație, dar dependentă de temperatură, la 3574 cm^{-1} (frecvența hidroxilului unit prin legături de hidrogen cu

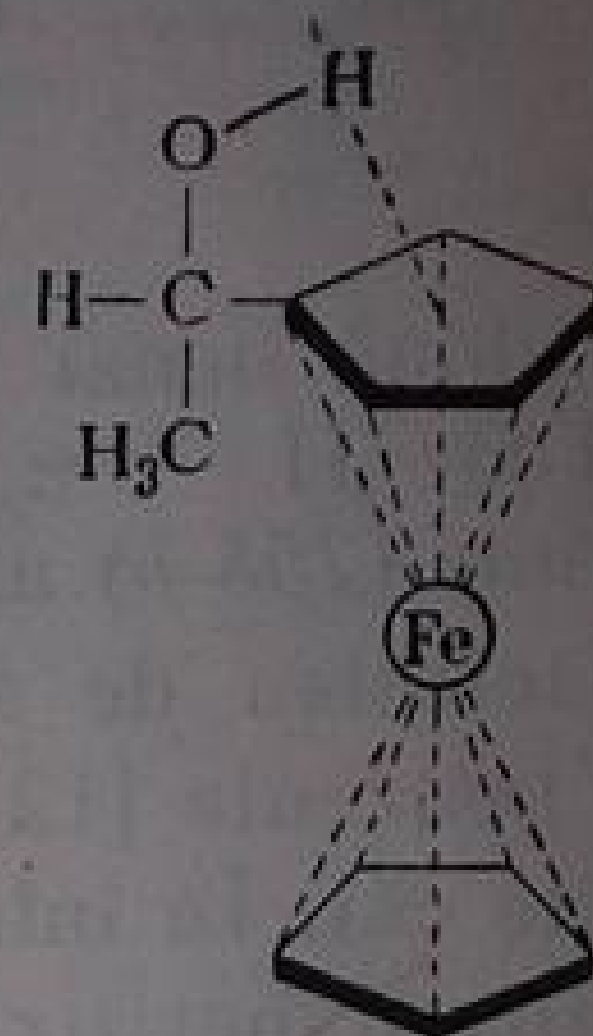
inelul ferocenic) ($\Delta\nu=43\text{ cm}^{-1}$). Într-un amestec de 0,1 mol *n*-butanol și ferocen în CCl_4 , frecvența νOH asociat este de 3597 cm^{-1} [15]. Analogul aromatic, β -fenil-etanolul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, absoarbe la 3630 cm^{-1} (νOH neasociat) și 3601 cm^{-1} (νOH asociat cu inelul benzenic) ($\Delta\nu=29\text{ cm}^{-1}$). Rezultă că inelul ferocenic formează legături de hidrogen mai puternice decât inelul benzenic.



(159a)



(159b)



(160)

4. *Vibrația νOH în analiza conformațională a ciclanolilor.* La ciclohexanoli și alcooli din clasa triterpenoidelor s-a arătat posibilitatea de a deosebi grupele hidroxil primar, secundar axial și secundar ecuatorial, terțiar axial și terțiar ecuatorial, pe baza absorbției νOH [16,17]. În derivați ai ciclohexanului, hidroxilul primar din catena hidroximetilenică are frecvența cea mai înaltă (în *cis*-2-metil-ciclohexil-metanol, la 3640 cm^{-1} , iar în *trans*-2-metil-ciclohexil-metanol, la 3641 cm^{-1}) [18]. Hidroxilul secundar din inelul ciclohexanic (axial sau ecuatorial) are frecvența cuprinsă între 3622 și 3632 cm^{-1} . Frecvența cea mai joasă (3619 cm^{-1}) apare la hidroxilul terțiar (v. tabela III.73). Frecvența grupei hidroxil axial este mai înaltă decât a unei grupe hidroxil din poziția ecuatorială [18]. Aceasta s-a explicat prin respingerea între atomii din pozițiile axiale 1,3 ale inelului ciclohexanic, care împiedică vibrația atomului de oxigen provocând creșterea constantei de forță a legăturii O—H. La hidroxilii ecuatoriali, mișcările sînt mai libere (fig. III.65).

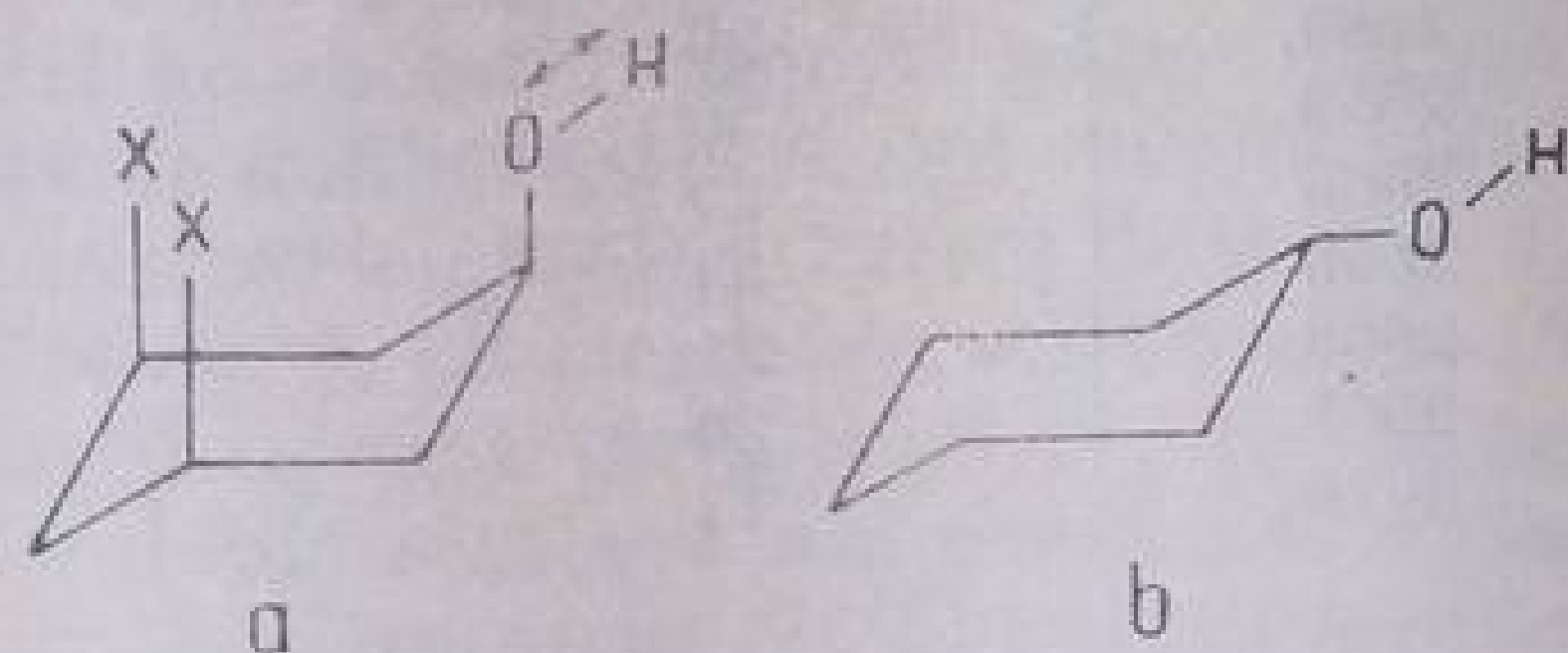


Fig. III. 65. Poziția axială (a) și ecuatorială (b) a grupei hidroxil în ciclohexanol.

Diferențele mici dar semnificative existente între frecvențele grupelor hidroxil axiale și ecuatoriale au servit la stabilirea conformației substituenților din unii mono- și dialchil-ciclohexanoli în care are loc o competiție între substituenți pentru ocuparea poziției ecuatoriale (e) favorizată termodinamic [17, 18].

La o serie de *cis*- și *trans*-monoalchil-ciclohexanoli substituiți în pozițiile 2, 3 sau 4 cu grupe metil, izopropil și *terț*-butil, s-au stabilit limitele absorbțiilor νOH axial la $3627\text{--}3632\text{ cm}^{-1}$ și νOH ecuatorial la $3622\text{--}3623\text{ cm}^{-1}$ [18]; pentru triterpenoide, aceste limite sînt $3637\text{--}3639\text{ cm}^{-1}$, respectiv $3629\text{--}3630\text{ cm}^{-1}$ [19].

Conformația grupei hidroxil, stabilită pe baza acestor frecvențe este redată în tabela III.73 [18].

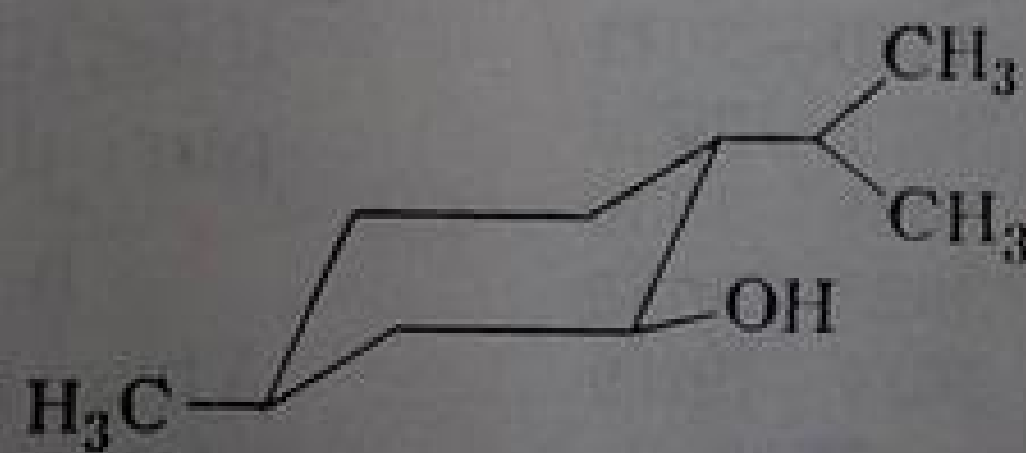
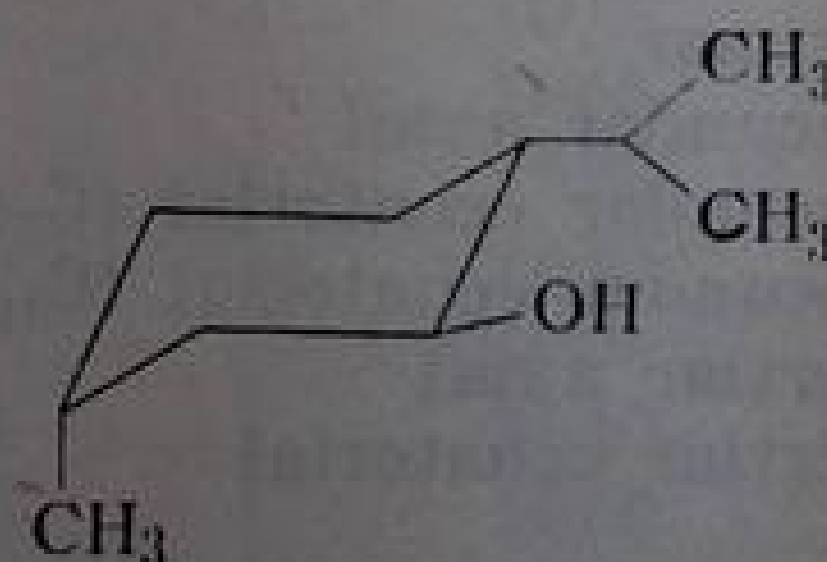
Din tabela III.73 rezultă că la metil-ciclohexanoli, conformația cu grupa hidroxil axial (frecvența νOH 3627—3632 cm^{-1}) predomină în *cis*-2-metil- și *cis*-4-metil-derivați; stereoisomerii *trans*, cu grupa OH în poziție ecuatorială

Tabela III.73

Frecvența νOH (cm^{-1}) în alchil-ciclohexanoli

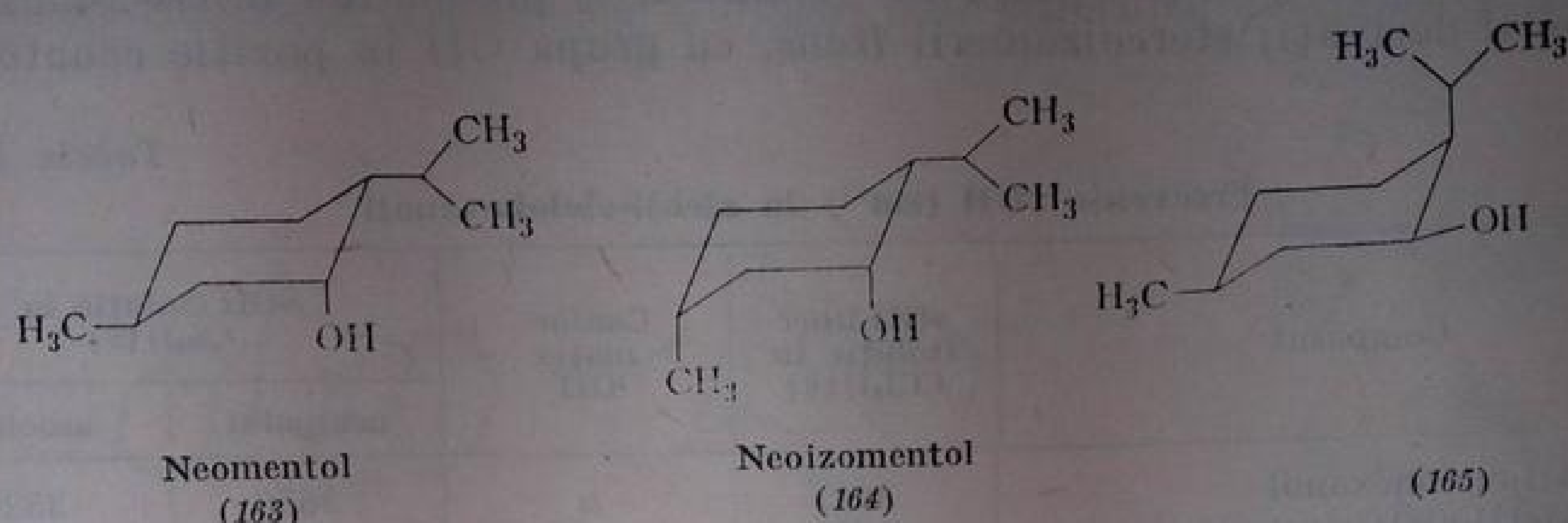
Compusul	νOH liber (soluție în CCl_4) [18]	Confor- mația OH	νOH (soluție în CS_2) [16]	
			neasociat	asociat
<i>cis</i> -2-Metil-ciclohexanol	3632	<i>a</i>	3650	3520
<i>trans</i> -2-Metil-ciclohexanol	3622	<i>e</i>	3613	3400
<i>cis</i> -3-Metil-ciclohexanol	3622	<i>e</i>	3610	3380
<i>trans</i> -3-Metil-ciclohexanol	3627	<i>a</i>	3650	3400
<i>cis</i> -4-Metil-ciclohexanol	3628	<i>a</i>		
<i>trans</i> -4-Metil-ciclohexanol	3623	<i>e</i>		
Mentol	3628	<i>e</i>		
Izomentol	3627	<i>e</i>		
Neomentol	3632	<i>a</i>	3622	3510
Neoizomentol	3632	<i>a</i>	3635	3520
<i>cis</i> -2-Metil-ciclohexil-metanol	3640	primar		
<i>trans</i> -2-Metil-ciclohexil-metanol	3641	primar		
<i>trans</i> - <i>p</i> -Mentan-4-ol	3619	terțiar		

au frecvența între 3622 și 3623 cm^{-1} [20]. În ultimele două coloane ale tabelului III.73 s-au redat frecvențele observate în soluții de CS_2 pentru νOH neasociat și asociat [16]; atribuții concordante cu acestea s-au obținut și la o serie de *cis* și *trans*-alchil-2,3 sau 4-ciclohexanoli (alchil=metil, etil, izopropil, *terț*-butil) [16]. Nu se poate stabili însă o regulă generală; de exemplu la *cis*- și *trans*-ciclohexil-ciclohexanol, diferențele de frecvență sînt neînsemnate, iar la decaloli sînt total neconcordante [16]. La dialchil-ciclohexanoli se constată o slabă creștere a frecvenței atribuită rigidizării sistemului prin mărirea numărului de grupe alchil. Pe baza criteriilor stabilite la monoalchil-ciclohexanoli s-a atribuit conformației *tri*-ecuatoriale a mentolului (161), frecvența de 3628 cm^{-1} [16—18]. Frecvența din izomentol (3627 cm^{-1}) pledează pentru structura (162), în care grupele hidroxil și izopropil sînt orientate ecuatorial iar grupa CH_3 , axial.

Mentol
(161)Izomentol
(162)

În neomentol și neoizomentol concurează pentru ocuparea pozițiilor ecuatoriale, grupele izopropil, metil și hidroxil. În neomentol, absorbția de la 3632 cm^{-1} indică orientarea axială a grupei hidroxil; în consecință, grupele metil și izopropil vor avea poziții ecuatoriale (163).

În neoizomentol se pune problema alegerii uneia dintre cele două conformații (164) și (165) cu grupa izopropil ecuatorială (164) sau cu două grupe ecuatoriale (OH și CH₃) și una (izopropil) axială (165). Absorbția de la



3632 cm⁻¹ (ν OH axial) din neoizomentol pledează pentru o conformație predominantă (164) [18]. Ulterior s-a stabilit eterogenitatea conformațională a dialchil-ciclohexanolilor pe baza unor frecvențe C—O caracteristice atât legăturilor OH axiale cât și celor ecuatoriale [16].

În alcoolii cu inele ciclohexanice din clasa triterpenoidelor, frecvențele vibrațiilor grupei O—H sînt mai înalte decît la compușii monociclici [20]. Pe baza frecvenței ν OH se pot deosebi, și în acest caz, orientările axiale și ecuatoriale ale grupei funcționale (tabela III.74).

La diferiți reprezentanți, $\Delta\nu$ OH (ν OH neasociat— ν OH asociat) variază între 100 și 300 cm⁻¹.

Intensitatea benzii hidroxilului asociat este mai mică pentru OH axial decît pentru OH ecuatorial; de aici s-a tras concluzia că grupele hidroxil axiale se asociază mai greu decît cele ecuatoriale [16]. Mărirea volumului substituentului din vecinătatea grupei OH reduce posibilitățile de asociere.

Într-un studiu efectuat asupra α -indanolilor s-a observat că banda hidroxilului asociat apare, în forma racemică, la 3230 cm⁻¹, iar în enantiomerul dextrogir, la 3320 cm⁻¹. Fenomenul a fost atribuit unui mod diferit de asociere a celor două tipuri de molecule [21].

b. Vibrația de valență C—OH.

Absorbția intensă observată în spectrele compușilor hidroxilici între 1000 și 1250 cm⁻¹ a fost atribuită unei

Tabela III.74

Frecvențe ν OH caracteristice în alcoolii din seria triterpenoidelor (soluție în CCl₄) [19,20]

Grupa hidroxil	ν OH, cm ⁻¹
Primar	3640—3641
Secundar axial	3635—3638
Secundar ecuatorial (C ₃)	3628—3630
Secundar ecuatorial (C ₁₁)	3623—3625
Terțiar axial	3617—3619
Terțiar ecuatorial	3613

vibrații caracteristice a grupei C—OH. Nu se cunoaște cu exactitate originea acestei benzi la care participă, fără îndoială, și atomul de hidrogen. De aceea se consideră mai corectă notația ν C—OH decît ν C—O. Încă din primele lucrări în acest domeniu s-a observat o corespondență între frecvența acestei vibrații și natura grupei hidroxil, arătîndu-se posibilitatea diferențierii alcoolilor pe baza absorbțiilor din regiunea 1000—1200 cm⁻¹ [22—24]. Astfel s-au stabilit frecvențele aproximative ale alcoolilor primari (1050 cm⁻¹), secundari (1100

cm^{-1}) și terțiari (1150 cm^{-1}). Aceste prime indicații au fost confirmate de o serie de lucrări ulterioare [25, 26] în seria alcoolilor alifatici saturați, cu catene pînă la 12 atomi de carbon.

Studii sistematice mai recente [27], efectuate la un număr mare de alcooli diferiți, arată însă că nu se poate face o deosebire riguroasă între cele trei tipuri de compuși numai prin încadrarea benzilor de absorbție într-una din zonele menționate. Legătura C—O este deosebit de sensibilă la efecte electronice și efecte de simetrie care conduc la modificarea constantei de forță și, cu aceasta, la modificarea poziției benzilor de absorbție. Atribuțiile devin, deci, cu atît mai complicate cu cît elementele structurale din vecinătatea legăturii C—O și simetria moleculară pot, prin natura lor, să influențeze mai mult vibrația legăturii. S-a arătat astfel că apariția benzii C—O între 1205 și 1125 cm^{-1} indică prezența unui alcool terțiar saturat alifatic sau a unui alcool secundar foarte simetric. O absorbție între 1085 și 1125 cm^{-1} aparține cu mare probabilitate unui alcool secundar alifatic saturat, unui alcool terțiar ciclic sau în sfîrșit, unui alcool α, β -nesaturat. Dacă banda apare între 1085 și 1100 cm^{-1} este vorba, cu mare probabilitate, de un alcool secundar ramificat în poziția α . O bandă între 1050 și 1085 cm^{-1} poate proveni de la un alcool secundar nesaturat, de la un alcool primar alifatic cu catenă normală sau de la un alcool secundar ciclic cu inel de cinci sau șase atomi. La aproximativ 1050 cm^{-1} absorb alcoolii secundari cu inel de 7 și 8 atomi de carbon [27]. După cum se vede, deosebirile nu sînt riguroase și, pentru determinări de structură, trebuie aduse dovezi și din altă regiune a spectrului, cum și pe alte căi (fizice sau chimice).

1. *Alcooli primari*. În alcoolii primari alifatici saturați (tabela III.75) cu catena normală, frecvența vibrației C—O apare între 1030 și 1075 cm^{-1} . Ramificarea catenei în poziția α duce la o scădere a frecvenței cu aproximativ 15 cm^{-1} față de frecvența C—OH din alcoolul neramificat. Ramificarea în poziția β nu produce un efect analog [27].

Tabela III.75

Alcooli primari aciclici [27]

Alcool	$\nu\text{C—OH}, \text{cm}^{-1}$
Metanol	1030
Etanol	1050
<i>n</i> -Propanol	1060
<i>n</i> -Butanol	1075
<i>n</i> -Pentanol	1060
<i>n</i> -Hexanol	1060
<i>n</i> -Heptanol	1060
<i>n</i> -Octanol	1060
2-Metil-butanol-1	1040
3-Metil-butanol-1	1060
2,2-Dimetil-propanol-1	1030

Intensitatea benzii scade cu lungirea catenei (pe măsură ce crește raportul între catena hidrocarbonată și grupa hidroxil).

2. *Alcooli secundari*. În seria omologă a alcoolilor secundari monohidroxilici saturați, cu catena normală, s-a atribuit vibrației $\nu\text{C—OH}$ o bandă cu frecvența de $1100 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. În compușii hidroxilici de tipul $\text{CH}_3\text{—CHOH—R'}$ și $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CHOH—R'}$ se constată că lungirea catenei R' provoacă o foarte slabă deplasare a benzii spre frecvențe mai înalte. În alcoolii secundari de tip R—CHOH—R' , frecvența crește puțin odată cu lungirea catenelor R și R' [27] (tabela III.76).

În seria alcoolilor secundari aciclici saturați, ramificarea în poziția α duce la scăderea frecvenței $\nu\text{C—OH}$ cu aproximativ 15 cm^{-1} față de frecvența

Tabela III.76

Freevența $\nu\text{C—OH}$ în alcooli secundari aciclici: R—CHOH—R' [27]

R	R'	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$	R	R'	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$
Metil	Metil	1105	Etil	<i>n</i> -Butil	1108
Metil	Etil	1105	Etil	<i>n</i> -Hexil	1111
Metil	<i>n</i> -Propil	1106	<i>n</i> -Propil	<i>n</i> -Propil	1115
Metil	<i>n</i> -Butil	1106	<i>n</i> -Propil	<i>n</i> -Butil	1116
Metil	<i>n</i> -Hexil	1109	<i>n</i> -Propil	<i>n</i> -Hexil	1118
Metil	<i>n</i> -Nonil	1111	<i>n</i> -Butil	<i>n</i> -Butil	1115
Etil	Etil	1106	<i>n</i> -Pentil	<i>n</i> -Pentil	1119

din izomerul liniar. Lungirea catenei ramificate nu are o influență evidentă asupra acestei vibrații. Ramificarea la ambii atomi de carbon din poziția α pare să aibă un efect invers (v. tabela III.77).

Tabela III.77

Freevențe $\nu\text{C—OH}$ în alcooli secundari aciclici ramificați: R—CHOH—R' [27]

R	R'	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$
Metil	<i>i</i> -Propil	1090
Metil	<i>i</i> -Butil	1109
Metil	<i>terț</i> -Butil	1093
Metil	<i>i</i> -Hexil	1110
<i>i</i> -Propil	<i>i</i> -Propil	1098
<i>i</i> -Butil	<i>i</i> -Butil	1126
<i>terț</i> -Butil	<i>terț</i> -Butil	1163

Tabela III.78

Freevențe $\nu\text{C—OH}$ în alcooli secundari ciclici (ciclanoli) [27]

Alcoolul	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$
Ciclopropanol	1205
Ciclobutanol	1090
Ciclopentanol	1067
Ciclohexanol	1064
(—)-Mentol	1039
Cicloheptanol	1025
Ciclooctanol	1047

3. *Alcoolii secundari ciclici*. Cum rezultă din tabela III.78, alcoolii secundari ciclici prezintă absorbția $\nu\text{C—OH}$ deplasată cu 40—85 cm^{-1} spre frecvențe mai joase față de compușii aciclici (1110 cm^{-1}). După acest criteriu, ciclopropanolul (1205 cm^{-1}) are o comportare neobișnuită, iar ciclobutanolul (1090 cm^{-1}), aproape normală. Mai potrivită pare, însă, comparația alcoolilor ciclici între ei. Astfel, luând ca etalon frecvența de 1067 cm^{-1} din ciclopentanol și 1064 în ciclohexanol apare evident deplasarea spre frecvențe mai înalte în inelele tensionate (în ciclobutan, 1090 cm^{-1} și în ciclopropan, 1205 cm^{-1}); frecvența scade în cicloheptanol (1025 cm^{-1}) și tinde spre valoarea normală la inelul de opt atomi. Creșterea frecvenței $\nu\text{C—OH}$ în ciclurile mici este în concordanță cu natura diferită a legăturilor în astfel de inele (v. Cicloalcani). Ea se datorește creșterii constantei de forță ca urmare a îmbogățirii în componentă s a legăturilor „aparte” din ciclurile mici. În cazul limită al legăturilor din inelul ciclopropanic, deplasarea frecvenței ajunge pînă la 1205 cm^{-1} , valoarea calculată pentru alcoolul vinilic, ipotetic, cu grupa hidroxil legată de un atom de carbon cu hibridizare sp^2 ($=\text{C—OH}$).

În compușii cu inel ciclohexanic, frecvența vibrației $\nu\text{C—OH}$ variază cu orientarea axială sau ecuatorială a grupei hidroxil. Studiul acestei regiuni a adus o importantă contribuție în lucrări de analiză conformațională (v. mai departe analiza conformațională a ciclanolilor).

4. *Alcoolii terțiari*. În alcoolii terțiari alifatici cu catene liniare pînă la 17 atomi de carbon s-a atribuit vibrației $\nu\text{C—OH}$ o bandă cu frecvența de 1140 cm^{-1} [23]. Poziția benzii variază însă cu structura alcoolului [27] (tabela III.79). De exemplu *terț*-butanolul absoarbe la 1205 cm^{-1} . Ramificarea catenelor în poziția α provoacă deplasări mici spre frecvențe mai joase. Același efect se observă și la alcoolii terțiari ciclici: 1-metil-ciclohexanolul-1 absoarbe la 1117 cm^{-1} . Variațiile de frecvență pot fi atribuite interacțiunilor vibraționale între legăturile C—O și C—C , mai pronunțate la aceste structuri.

Tabela III.79

Frecvențe $\nu\text{C—OH}$ în alcoolii terțiari: $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C—OH}$ [27]

R_1	R_2	R_3	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$
CH_3	CH_3	CH_3	1205
CH_3	C_2H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	1142
CH_3	C_2H_5	C_6H_5	1100
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	1009
$\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4$	1020

Este de remarcat faptul că trifenil- și trianisil-carbinolul absorb la aproximativ aceeași frecvență ca difenil-carbinolul.

5. *Alcoolii nesaturați și aromatici*. Alcoolii secundari de tipul $\text{CH}_3\text{—CHOH—R'}$ în care R' este un rest fenil, β -naftil sau un radical nesaturat cu dublă legătură C=C , au frecvențe cu $30\text{—}50\text{ cm}^{-1}$ mai joase decît alcoolii secundari alifatici cu structură similară [27] (tabela III.80). O deplasare în același sens provoacă și inelul ciclopropanic. În seria alcoolilor cu formula generală $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHOH—R'}$, în care R' este un rest alchil (metil, izopropil, *terț*-butil, ciclohexil) micșorarea frecvenței este de $85\text{—}100\text{ cm}^{-1}$. Aceeași scădere pronunțată (90 cm^{-1}) o provoacă și două grupe fenil sau tolil.

Tabela III.80

Frecvențe $\nu\text{C—OH}$ în alcoolii nesaturați și aromatici: R—CHOH—R' [27]

R	R'	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$	R	R'	$\nu\text{C—OH, cm}^{-1}$
Metil	Fenil	1073	Fenil	<i>i</i> -Propil	1020
Metil	Ciclopropil	1076	Fenil	<i>terț</i> -Butil	1000
Butil	Vinil	1060	Fenil	Fenil	1014
Fenil	Etil	1039	Fenil	<i>p</i> -Tolil	1012

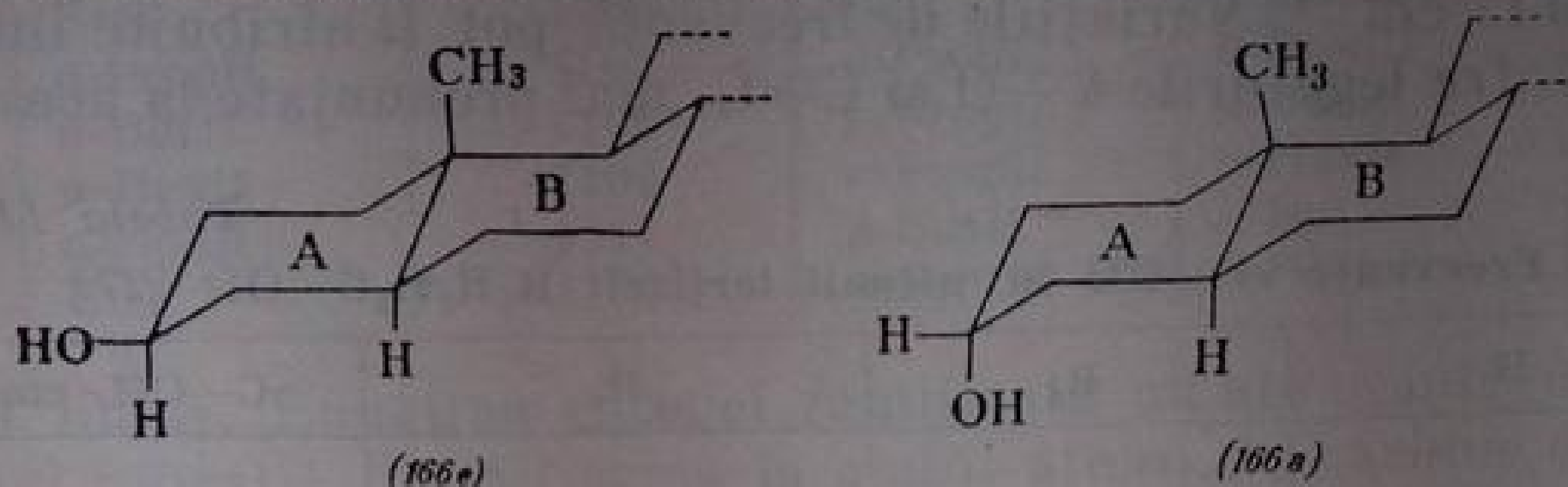
Nesaturarea în poziția α față de grupa hidroxil provoacă, deci, o scădere mare de frecvență care face ca banda $\nu\text{C—OH}$ să coboare în regiunea de absorbție a alcoolilor primari.

Spre deosebire de seria alifatică, diferențele de frecvență între alcoolii aromatici primari, secundari și terțiari sînt mai mici:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$
1010 cm^{-1}	1014 cm^{-1}	1009 cm^{-1}
CH_3OH	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
1035 cm^{-1}	1105 cm^{-1}	1205 cm^{-1}

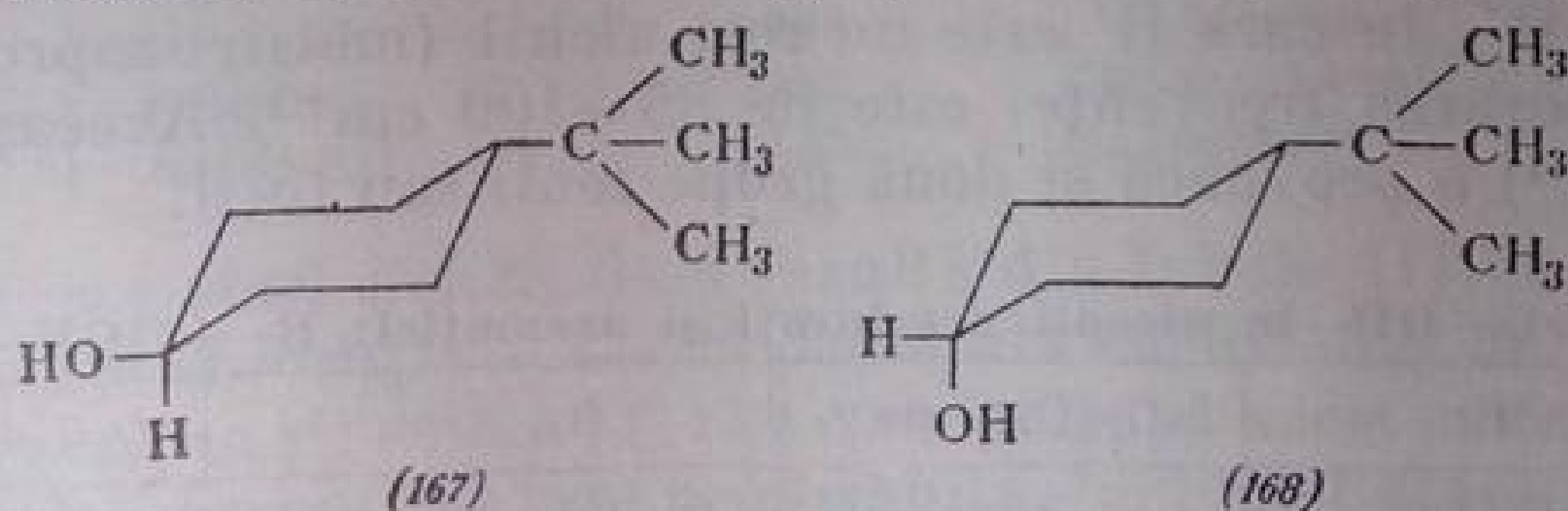
6. *Vibrația $\nu\text{C—OH}$ în analiza conformațională a ciclanolilor*. La studiul infra-roșu al unor 3-hidroxi-steroidi s-a observat dependența frecvenței vibrației $\nu\text{C—OH}$ de conformația grupei hidroxil din poziția C_3 a scheletului sterolic [28].

În compușii cu grupe hidroxil în poziții ecuatoriale (166 e), frecvența legăturii C—O este mai înaltă decât la izomerii cu grupa OH axială (166 a). Astfel în 3-hidroxi-steroidoide cu inelele A/B *trans* și hidroxilul 3 β ecuatorial, frecvența ν C—OH este cuprinsă între 1037 și 1040 cm^{-1} , iar în compușii cu inelele A/B *trans* și hidroxilul 3 α axial, frecvența este de 996—1002 cm^{-1} [28]. Rezultate similare au fost observate și la alte 2,3 sau 4-hidroxi-steroidoide [29, 30].

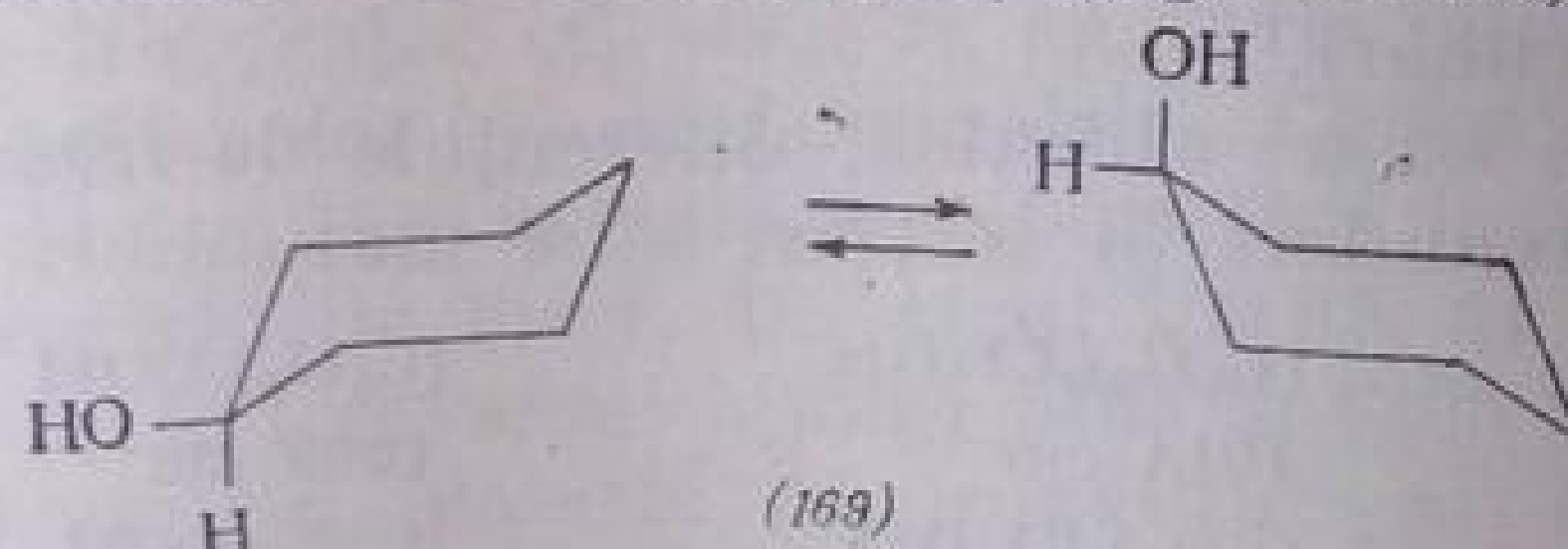


La triterpenoide, frecvența legăturii C—OH axial de 1063—1069 cm^{-1} este mai mare decât frecvența legăturii orientate ecuatorial (1025—1040 cm^{-1}) [19]. De aceea, la utilizarea acestei frecvențe în determinări de structură trebuie să se țină seamă de această inversare.

Utilizarea vibrației ν C—OH a fost extinsă la analiza conformațională a ciclanolilor simpli, cu inele de diferite mărimi. Pentru alcoolii cu schelet ciclohexanic s-au luat ca etalon cei doi stereoisomeri ai 4-*terț*-butil-ciclohexanolului, în care grupa *terț*-butil provoacă o rigidizare suficientă a ciclului pentru a stabiliza molecula într-o singură conformație [31, 32]. În forma *trans* (167) cei doi substituenți sînt *ecuatoriali*; în forma *cis* (168), grupa *terț*-butil este orientată ecuatorial, iar grupa OH ocupă o poziție *axială* [33];



cis-4-*terț*-butil-ciclohexanolul absoarbe la 955 cm^{-1} , iar *trans*-4-*terț*-butil-ciclohexanolul, la 1062 cm^{-1} . Comparînd intensitatea absorbției de la 1069 cm^{-1} din ciclohexanol (169) cu aceea de la 1062 cm^{-1} din izomerul *trans* al 4-*terț*-butil-ciclohexanolului s-a putut aprecia că ciclohexanolul există în proporție de 62—66 % în conformație ecuatorială [33] (fig. III.66).



Pe baza frecvenței vibrațiilor ν C—OH din regiunea 940—1070 cm^{-1} s-au atribuit frecvențele conformațiilor axiale, respectiv ecuatoriale ale substituenților dintr-o serie de alchil- și dialchil-ciclohexanoli și unii α și β -decanoli [16]. Frecvențele cîtorva reprezentanți caracteristici ai *cis* și *trans*-2,3

sau 4-alkil-ciclohexanolilor în care grupa alkil este un metil, etil, izopropil sau *terț*-butil, sînt redată în tabela III.81.

Pe baza frecvențelor indicate în tabelă rezultă că monoalkil-derivații sînt unitari din punct de vedere conformațional. În izomerii *trans*-2-alkil,

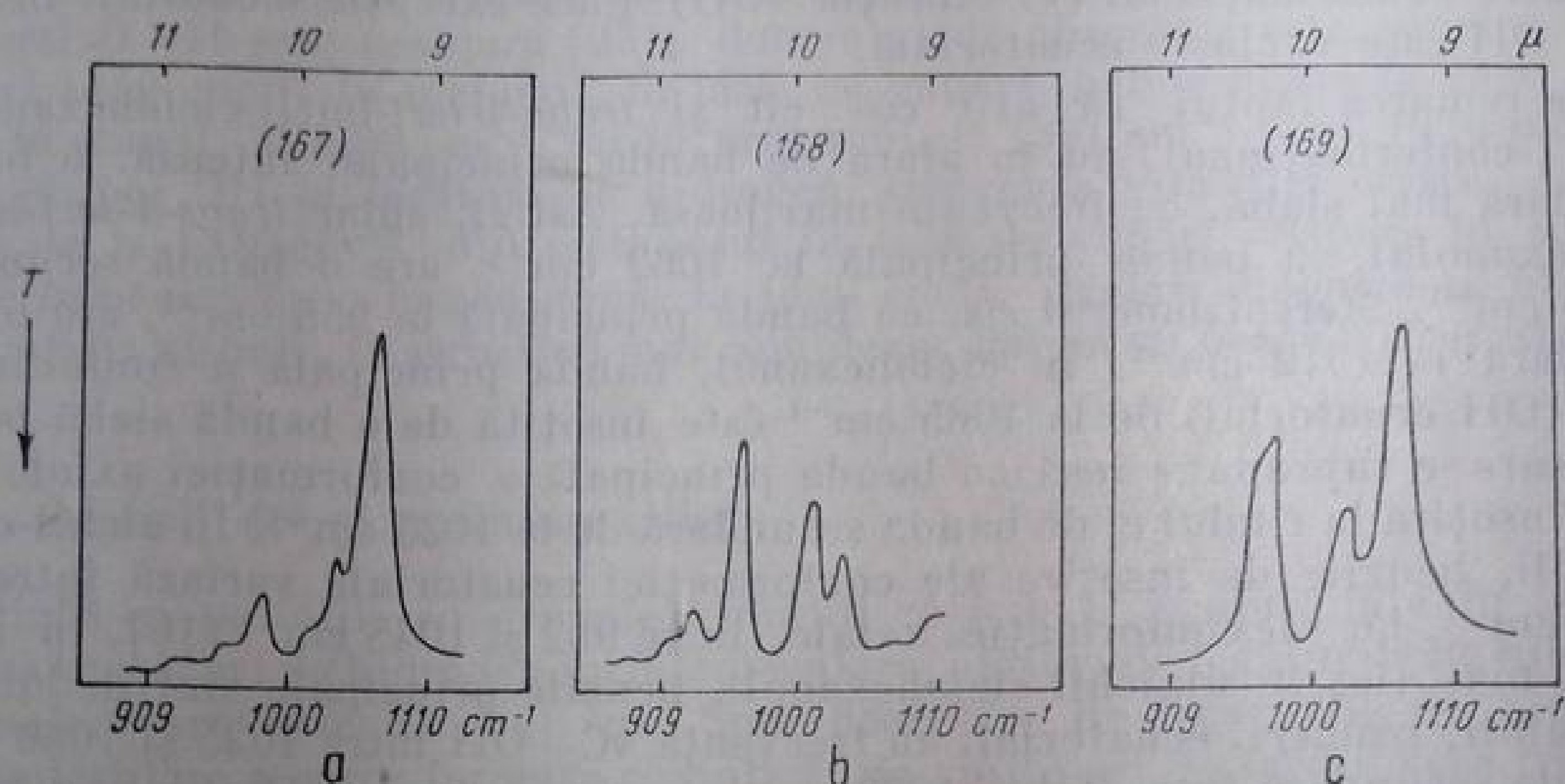


Fig. III. 66. Vibrațiile de valență ale legăturilor C—OH axiale și ecuatoriale în ciclohexanoli:

a — *trans*-4-*terț*-butil-ciclohexanol (OH ecuatorial); *b* — *cis*-4-*terț*-butil-ciclohexanol (OH axial); *c* — ciclohexanol.

Tabela III.81

Frecvențe ν C—OH(cm^{-1}) în ciclohexanoli monosubstituiți [16]

Substituentul	ν C—OH			
	Ecuatorial		Axial	
	Banda principală	Banda secundară	Banda principală	Banda secundară
<i>cis</i> -2-Metil	1065	956	1	1025
<i>trans</i> -2-Metil	—	—	975	1014
<i>cis</i> -3-Metil	1042	980	—	—
<i>trans</i> -3-Metil	1048	972	—	—
	1019	—	—	—
<i>cis</i> -2-Etil	—	—	994	1032
<i>trans</i> -2-Etil	—	—	943	—
<i>cis</i> -2-Izopropil	1064	987	965	1023
<i>trans</i> -2-Izopropil	—	—	—	—
<i>cis</i> -3-Izopropil	1047	995	968	1000
<i>trans</i> -3-Izopropil	1045	980	—	—
<i>cis</i> -2-Ciclohexil	—	—	977	1045
<i>trans</i> -2-Ciclohexil	—	—	967	992
<i>cis</i> -4- <i>terț</i> -Butil	1044	985	—	—
<i>trans</i> -4- <i>terț</i> -Butil	—	—	955	1012
	1060	980	—	—

¹ Acoperit.

hidroxilul este orientat *ecuatorial*, dar în *cis*-2-alchil-derivați, el este dispus *axial*. La 3-alchil-ciclohexanoli, izomerii *cis* au hidroxil ecuatorial și izomerii *trans* au hidroxil axial [16].

Polialchil-ciclohexanolii [16] sînt, cu mici excepții, neunitari din punct de vedere conformațional (v. vibrația νOH). Face excepție mentolul, în care grupa OH este exclusiv ecuatorială.

Se remarcă faptul că atît *cis*- cît și *trans*-4-*terț*-butil-ciclohexanolul, unitari conformațional, au în afară de banda principală, intensă, o bandă secundară mai slabă, cu frecvență mai joasă. Astfel, chiar *trans*-4-*terț*-butil-ciclohexanolul, cu banda principală la 1062 cm^{-1} , are o bandă secundară la 970 cm^{-1} . Stereoizomerul *cis*, cu banda principală la 955 cm^{-1} , are banda secundară la 1012 cm^{-1} . În ciclohexanol, banda principală a conformației scaun (OH ecuatorial) de la 1065 cm^{-1} este însoțită de o bandă slabă la 965 cm^{-1} care se suprapune însă cu banda principală a conformației axiale (955 cm^{-1}) însoțită la rîndul ei de banda secundară de la 1025 cm^{-1} . În alchil-ciclohexanoli, benzile de însoțire ale conformației ecuatoriale variază între 955 și 980 cm^{-1} , iar ale conformației axiale, între 992 și 1045 cm^{-1} [16]. În unele cazuri, mai ales în dialchil-ciclohexanoli, benzile principale sînt dedublate. În decaloli, izomerii ecuatoriali au frecvența $\nu\text{C—OH}$ între 1025 și 1060 cm^{-1} cu banda secundară între 971 și 1000 cm^{-1} , iar izomerii cu OH axial au banda principală între 937 și 964 cm^{-1} și banda secundară, între 994 și 1022 cm^{-1} [16].

Frecvențele din ciclopentanol și alchil ciclopentanol se găsesc la limita zonelor ecuatoriale și axiale din ciclohexanoli. Ciclopentanolul are o bandă intensă la 992 cm^{-1} și o bandă slabă la 1028 cm^{-1} . Cele două benzi care apar în regiunea $\nu\text{C—OH}$ din spectrele alchil-ciclopentanolilor sînt redată în tabela III.82.

Tabela III.82

Frecvențe $\nu\text{C—OH}$ în alchil-ciclopentanolii

Compusul	$\nu\text{C—OH}$, cm^{-1}	
Ciclopentanol	1028s	991i
<i>cis</i> -2-Izopropil-ciclopentanol	1016i	995s
		968
<i>trans</i> -2-Izopropil-ciclopentanol	1025i	985s
<i>cis</i> -2-Ciclopentil-ciclopentanol	1019s	990i
<i>trans</i> -2-Ciclopentil-ciclopentanol	1025i	974s

Este posibil ca, din motive sterice sau din cauza deformațiilor provocate de substituent, grupa hidroxil să adopte o orientare *pseudo-ecuatorială* sau *pseudo-axială*. În acest caz, delimitarea frecvenței vibrațiilor nu mai este atît de netă ca la ciclohexanoli. Frecvențele intermediare de aproximativ 990 cm^{-1} observate, de exemplu la ciclopentanol, dispun această absorbție la limita între domeniul axial și cel ecuatorial [16].

Grupele OH din stereoizomerii *endo* și *exo* ai biciclo-[4,2,0]-octan-2-olului (170) au o orientare pseudoaxială, respectiv pseudoecuatorială [34]. Stereoizomerul *endo* prezintă o absorbție slabă sub 1000 cm^{-1} , iar stereoizomerul *exo* are o absorbție intensă la 990 cm^{-1} (frecvențe intermediare între 1069 și 955 cm^{-1} ale hidroxilului ecuatorial, respectiv axial din ciclohe-



xanol[33]). În izomerul *endo*, inelul de patru atomi împiedică interconversiunea grupelor hidroxil *pseudoaxiale*, *pseudoecuatoriale*, în timp ce în izomerul *exo*, în care inelul de patru atomi nu influențează grupa OH, se atinge echilibrul normal între conformațiile ecuatoriale și axiale normale.

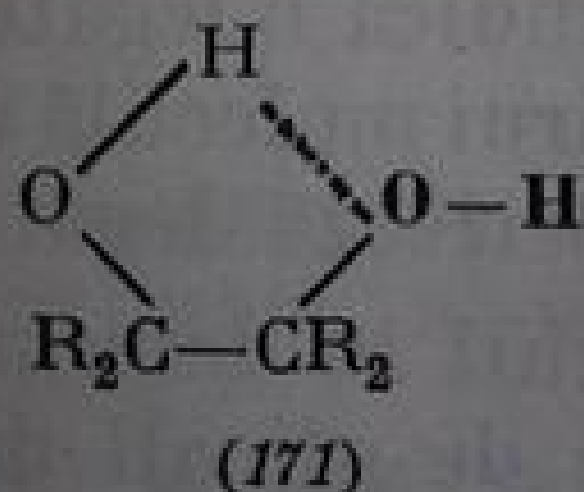
c. **Vibrația de deformare O—H.** Atribuția vibrației de deformare a legăturii O—H este nesigură [23]; domeniul de absorbție este cuprins între 1300 și 1450 cm^{-1} . În metanol, în fază de vapori, banda apare la 1340 cm^{-1} [35]; în etanol, la 1393 cm^{-1} , iar în propanol, la 1391 cm^{-1} [36]. Prin participarea grupei OH la legături de hidrogen, frecvența vibrației crește. Astfel, banda de la 1340 cm^{-1} , din metanolul în fază de vapori, dispare în soluție și este înlocuită cu o bandă nouă, la 1420 cm^{-1} . Același fenomen se observă și la ceilalți alcooli. În structuri mai complexe, banda nu poate fi ușor identificată.

2. Alcoolii di- și polihidroxilici

Diolii și polioli, cu grupele hidroxil suficient de apropiate în spațiu, formează legături de hidrogen intramoleculare, alături de legăturile de hidrogen intermoleculare descrise mai sus. Spre deosebire de legăturile de hidrogen intermoleculare a căror formare complică, de multe ori, determinarea frecvențelor grupei hidroxil, legăturile de hidrogen intramoleculare constituie elemente importante în elucidarea unor probleme de structură.

Cele două tipuri de legături de hidrogen se deosebesc ușor în spectrul infraroșu. După cum s-a arătat la alcoolii monohidroxilici, frecvențele legăturilor de hidrogen intermoleculare sînt dependente de concentrație; prin diluarea soluției, intensitatea benzii scade pînă la dispariția totală. Legăturile de hidrogen intramoleculare sînt independente de concentrație; benzile de absorbție corespunzătoare persistă și la diluții mari. În general, legăturile de hidrogen intermoleculare dau benzi late (din cauzele arătate înainte), în timp ce benzile legăturilor de hidrogen intramoleculare sînt ascuțite, bine conturate. Diferențele între νOH neasociat și νOH asociat ($\Delta\nu$) sînt mai mici decît în cazul legăturilor intermoleculare.

Legăturile de hidrogen intramoleculare pot fi puse în evidență la determinarea spectrelor compușilor dihidroxilici și polihidroxilici, în soluții diluate (sub 0,005 m) de tetraclorură de carbon, în care nu se mai formează legături de hidrogen intermoleculare. În aceste condiții s-a observat că o serie de dioli ciclici și aciclici au două benzi, iar alții au o singură bandă în regiunea vibrației de valență a grupei hidroxil [37].



Banda cu frecvență mai înaltă, cuprinsă între 3630 și 3644 cm^{-1} în seria diolilor aciclici și 3619—3636 cm^{-1} la diolii ciclici, este atribuită vibrației de valență a legăturii O—H neasociat [tipărită cu caractere aldine în formula (171)].

Cea de-a doua bandă se atribuie grupei hidroxil, al cărei atom de hidrogen participă la formarea legăturii intramoleculare. Frecvența acestei benzi este variabilă. Diferența $\Delta\nu$ (νOH neasociat — νOH asociat) constituie o măsură fină a distanței între cele două grupe hidroxil de care depinde formarea legăturii de hidrogen intramoleculare [37]; din valoarea $\Delta\nu$ se poate aprecia constanta de forță a legăturii $-\text{OH}\cdots\text{O}$ ($\Delta\nu$ este cu atât mai mare cu cât distanța $\text{OH}\cdots\text{O}$ este mai mică, deci cu cât legătura de hidrogen este mai puternică) [38, 39].

a. Dioli acieliei. Spectrul etilen-glicolului în soluție diluată de tetraclorură de carbon prezintă două benzi νOH , la 3644 și 3612 cm^{-1} [37]. Prima bandă corespunde vibrației de valență $\text{O}-\text{H}$ a grupei hidroxil, neimplicate în legătură de hidrogen, iar a doua, vibrației de valență a hidroxilului care participă la legătura de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$. Diferența (în cm^{-1}) între νOH neasociat și νOH asociat este, în acest caz, de 32 cm^{-1} . În general, $\Delta\nu$ variază în limite largi în funcție de poziția reciprocă a celor două grupe hidroxil. În seria diolilor aciclici $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, cu $n=2,3,\dots,7$ grupe CH_2 , $\Delta\nu$ variază între 32 cm^{-1} (la 1,2-etandiol) și 156 cm^{-1} (la 1,4-butandiol) [37] (tabela III.83).

Tabela III.83

Frecvența νOH în dioli acieliei [37]

$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	νOH neasociat	νOH asociat	$\Delta\nu$
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	3644	3612	32
$\text{HO}(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	3636	3558	78
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	3634	3478	156
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	3639	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	3626	3583	43

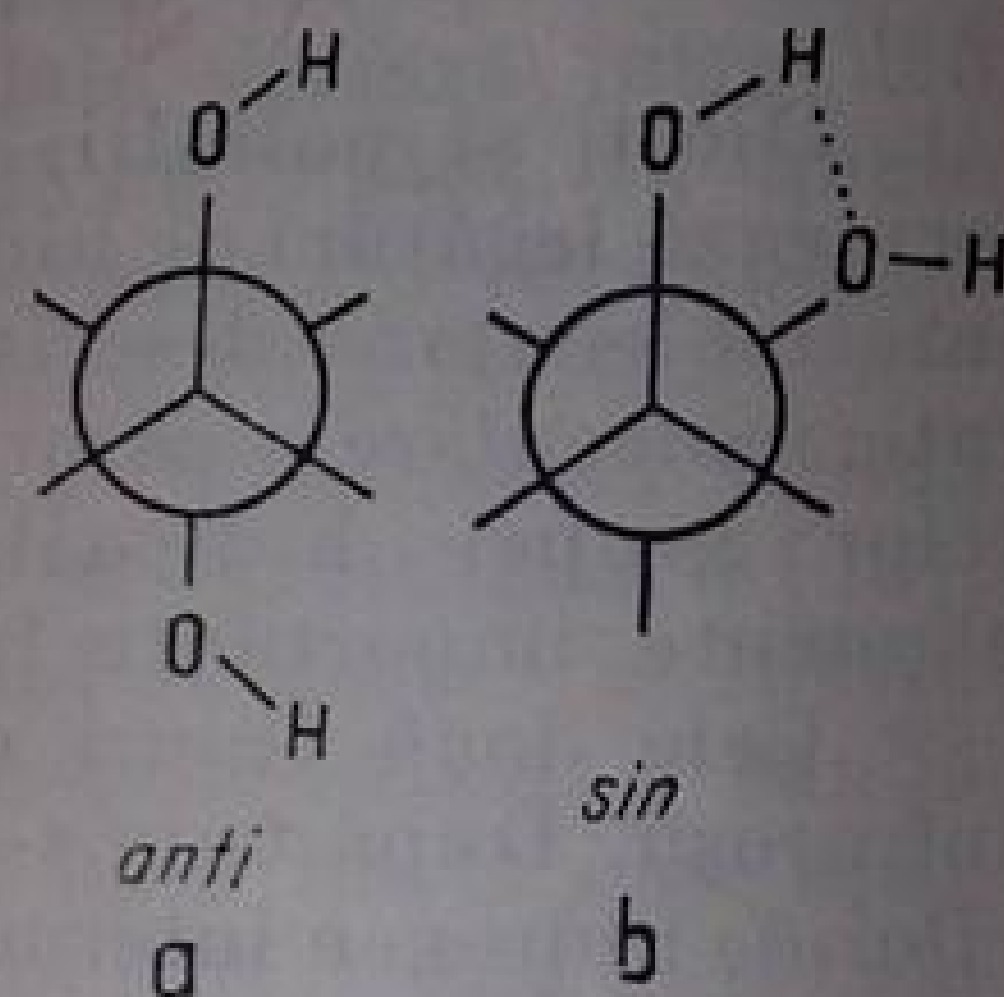


Fig. III. 67. Conformațiile intercalate ale etilen-glicolului:

a — OH neasociat; *b* — OH asociat.

Teoretic, dintre cele două conformații posibile ale etilen-glicolului (fig. III.67), numai conformația *sin* intercalată poate forma o legătură de hidrogen intramoleculară.

Faptul că în spectru apare banda intensă a legăturii de hidrogen intramoleculare arată că molecula adoptă conformația *sin*-intercalat; energia legăturii de hidrogen compensează surplusul de energie (5 kcal/mol) provocat de repulsia sterică și dipolară dintre cele două grupe hidroxil [40]. Valoarea mică a deplasării ($\Delta\nu=32\text{ cm}^{-1}$) indică o legătură de hidrogen slabă. Ea crește la 1,4-butandiol (156 cm^{-1}) în a cărei moleculă apropierea spațială între grupele OH de la marginile catenei favorizează legătura de hidrogen.

Efectul volumului grupei alchil în determinarea distanței dintre grupele hidroxil a fost studiat la o serie de glicoli de tipul $\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{OH}$, *meso* și *racemici*, $\text{RCHOH}-\text{CHOHR}$ și $\text{R}_2\text{COH}-\text{COHR}_2$, în care R reprezintă grupe metil, etil, izopropil și *terț*-butil [41] (tabela III.84).

În seria glicolilor cu formula $\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{OH}$, banda de la 3640 cm^{-1} corespunde grupei de alcool primar, iar cea de la 3620 cm^{-1} , hidroxilului

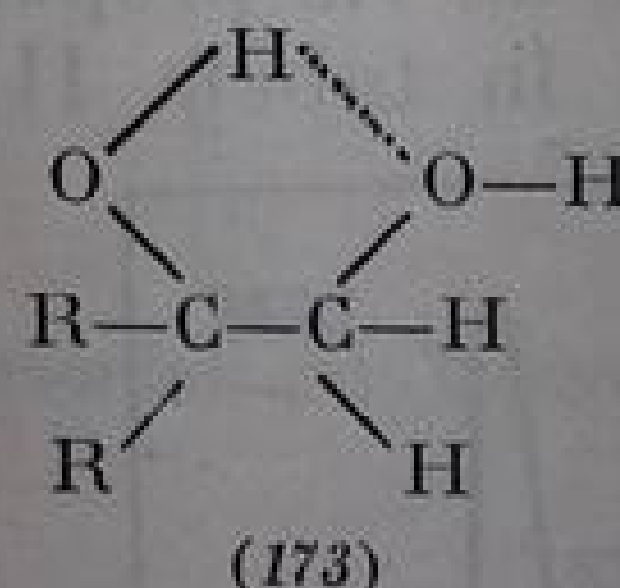
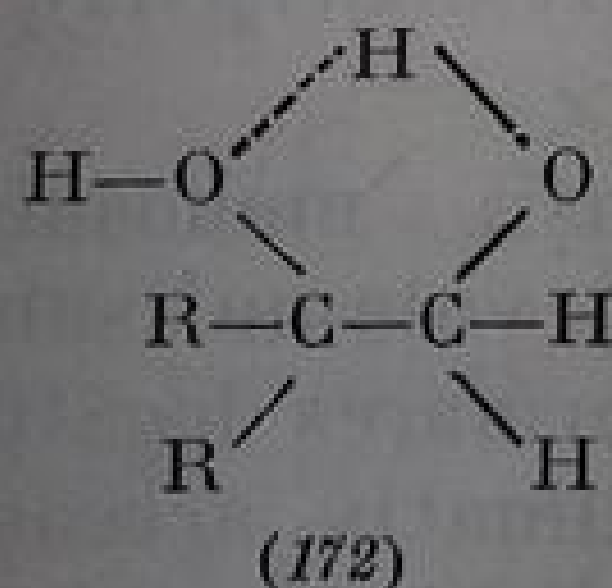
terțiar neasociat; hidroxilului asociat îi corespund benzi cu frecvențe de circa 3585 cm^{-1} . Prezența în spectru a trei benzi νOH arată că la compușii cu $R=\text{metil}$, etil și izopropil, există două conformații în echilibru. În conformația (172), hidroxilul primar formează legătura de hidrogen cu grupa OH

Tabela III.84

Frecvențe νOH (cm^{-1}) neasociat și asociat [41]

$R_1\text{COH}-\text{CH}_2\text{OH}$				
R		νOH neasociat	νOH asociat	$\Delta\nu$
CH_3		3640	3589	51
C_2H_5		3620		
		3640	3586	54
		3618		
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		3640	3570	70
		3630s		
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		3636	3539	97
$\text{RCHOH}-\text{CHOHR}$				
CH_3	<i>meso</i>	3633	3591	42
	<i>racemic</i>	3632	3583	49
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<i>meso</i>	3635	3580 s	—
	<i>racemic</i>	3633	3552	81
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>meso</i>	3636	—	—
	<i>racemic</i>	3637	3543	94
$R_2\text{COH}-\text{COHR}_2$				
CH_3		3620	3574	46
C_2H_5		3622	3560	62
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		3631	3535	96
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		3630	3460	170

terțiar, iar în conformația (173), invers, hidrogenul hidroxilului terțiar participă la stabilirea legăturii. În dioli cu grupa izopropil, intensitatea foarte mică a benzii νOH terțiar indică existența formei (173) în proporție foarte mică. Cu cât volumul grupei R este mai mare, cu atât grupa OH terțiar adoptă o



conformație mai degajată față de grupele alchil, îndreptându-și hidrogenul spre oxigenul grupei hidroxil primar; această orientare favorizează structura (173).

În seria racemică a glicolilor 1,2-disubstituiți $\text{RCHOH}-\text{CHOHR}$, toți compușii există în conformația care aduce grupele OH în poziția *cis* una față de alta (grupa R în *anti*) (fig. III.68). Spectrul are două benzi: νOH neasociat și νOH asociat (tabela III.84).

În seria *meso*, cînd R este metil sau etil, grupele OH se află în formă *cis* una față de alta; cînd, însă, R este izopropil, conformația predominantă este cea cu grupele OH în *trans* (banda ν_{OH} asociat intramolecular, slabă). Compușii cu R = *terț*-butil există exclusiv în conformație *trans* (R în *anti*). Din tabela III.84 rezultă că în compușii $R_2COH-COHR_2$ diferența $\Delta\nu$ crește

pe măsură ce volumul grupelor R se mărește; astfel, pentru R = *terț*-butil (174), $\Delta\nu_{OH}$ atinge valoarea cea mai ridicată (170 cm^{-1}). Se sugerează ipoteza că repulsia dintre cele patru grupe *terț*-butil provoacă o deformare a moleculei care duce la apropierea celor două grupe hidroxil [41].

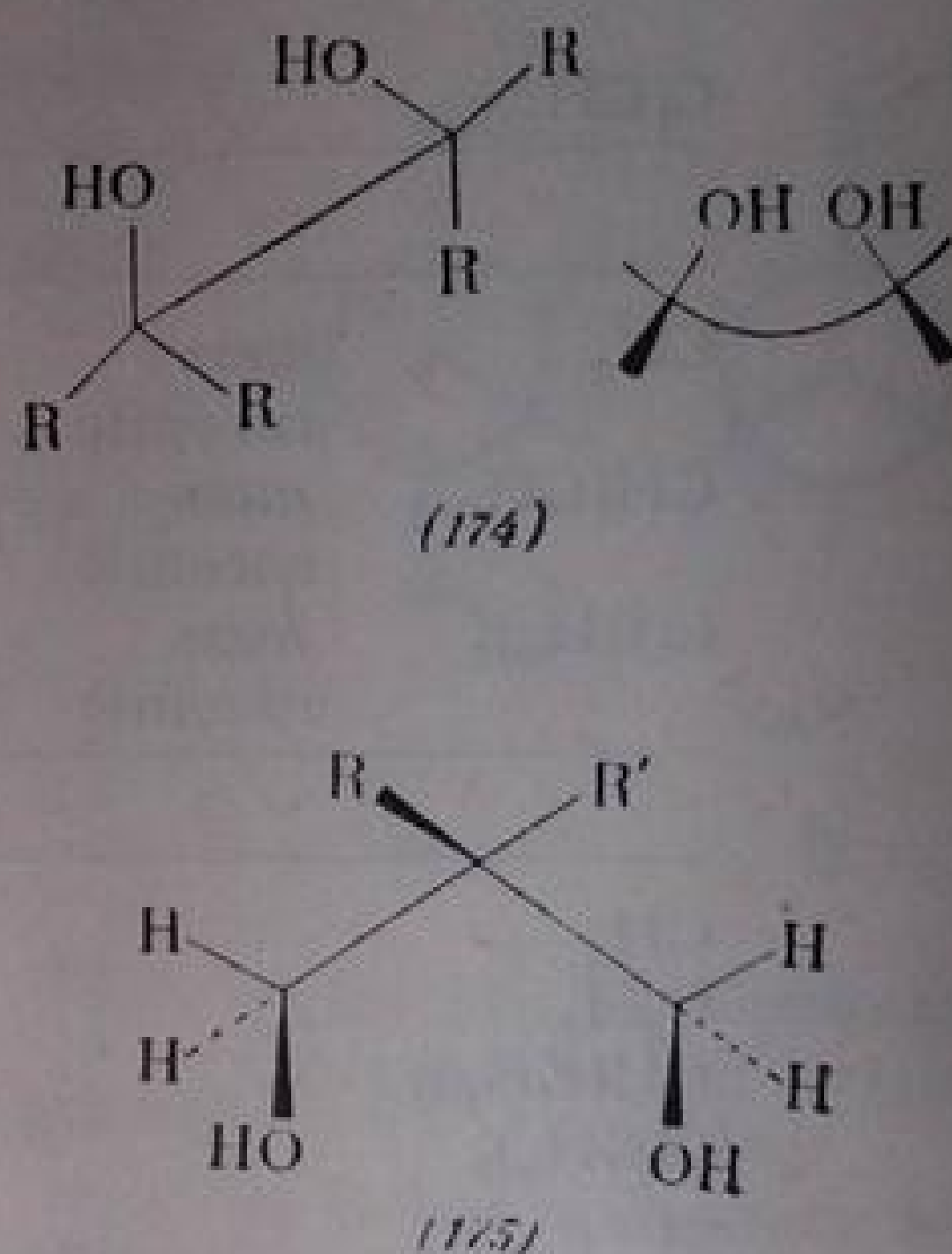
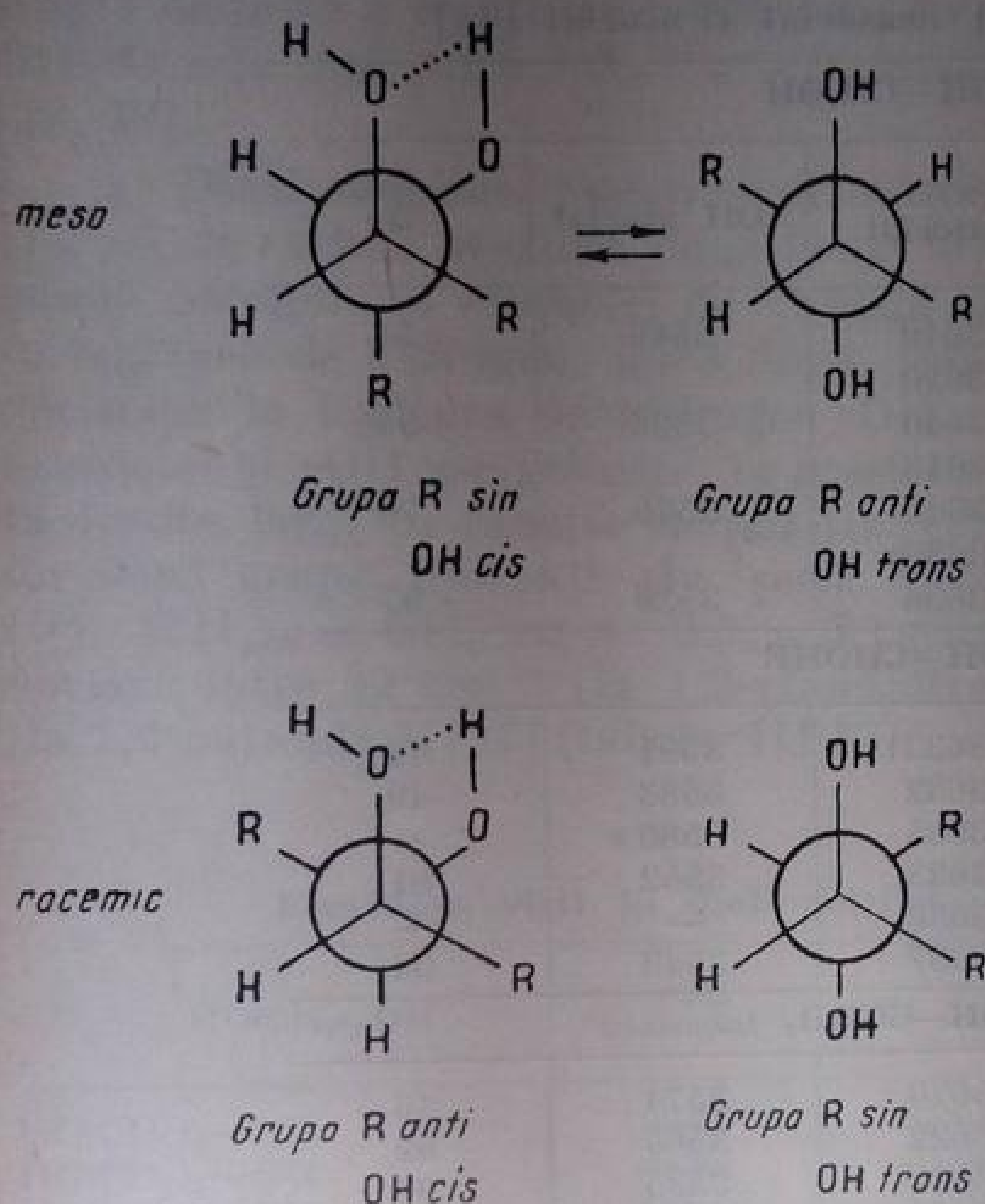


Fig. III. 68. Conformațiile intercalate ale 1,2-dialchil-etilenglicolilor.

Diferențele $\Delta\nu_{OH}$ în 1,3-propandiolii substituiți variază de la 52 la 113 cm^{-1} . Valoarea $\Delta\nu_{OH} = 78\text{ cm}^{-1}$ din 1,3-propandiol este mică în comparație cu cea din 1,4-butandiol (156 cm^{-1}).

Pentru o serie de 1,3-propandiolii de tipul $RR'C(CH_2OH)_2$ valorile $\Delta\nu_{OH}$ medii sînt redată în tabela III.85 [42].

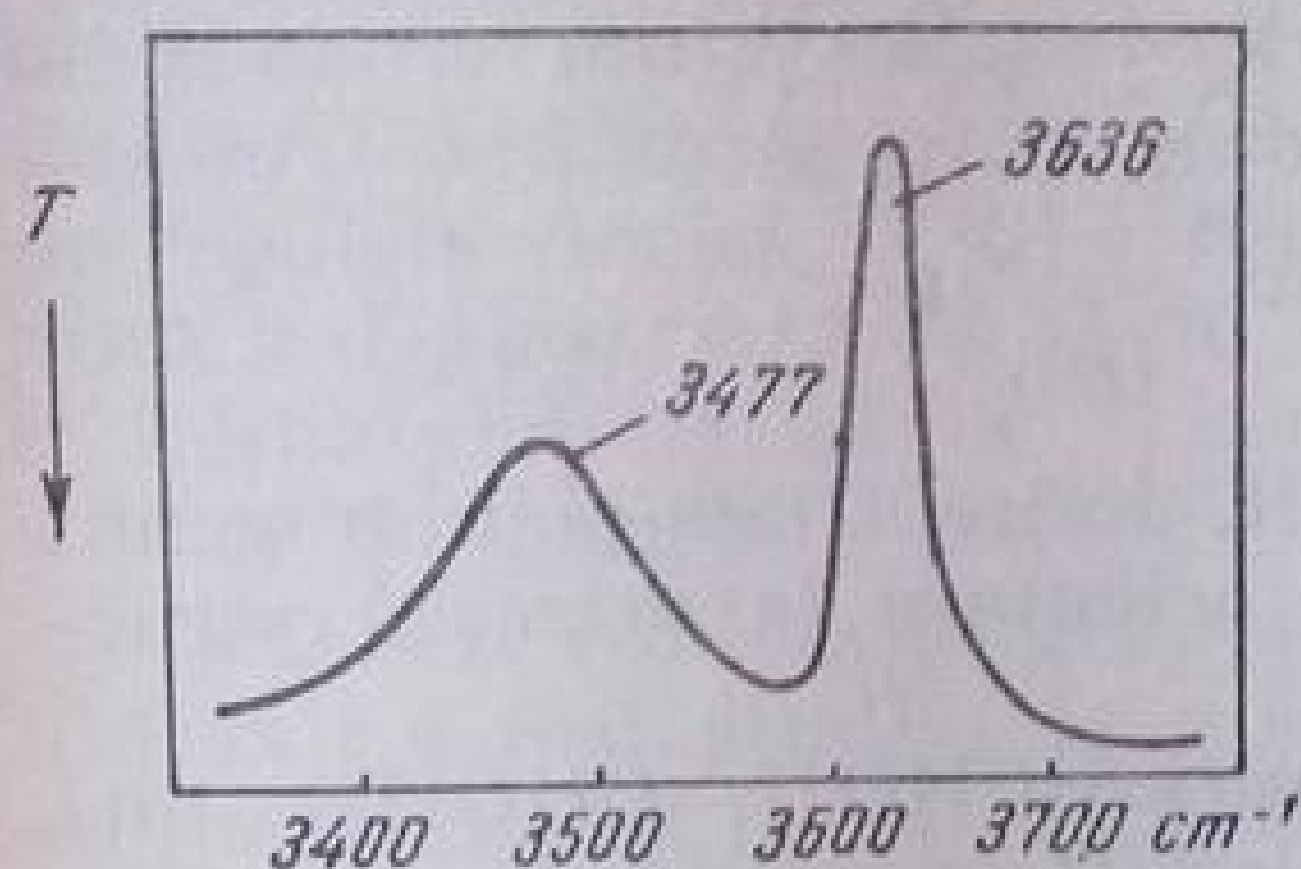


Fig. III. 69. Spectrul infraroșu al 1,4-butandiolului; soluție 0,005 m în CCl_4 [44].

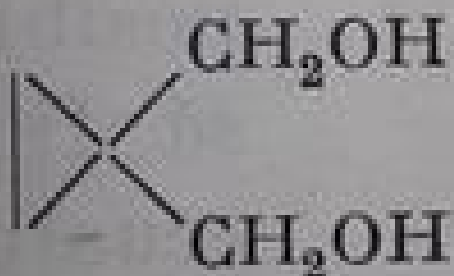

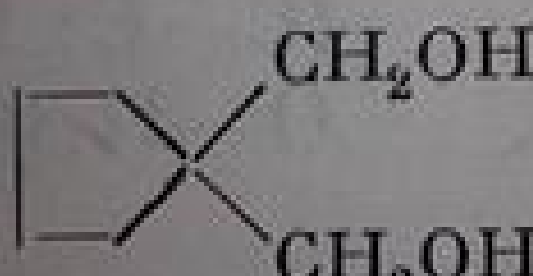
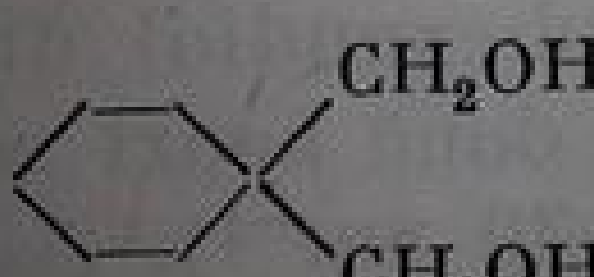
În compușii monosubstituiți (175) ($R=H$, $R'\neq H$) volumul substituentului R' nu împiedică formarea legăturii de hidrogen ($\Delta\nu$ are aproximativ aceeași valoare). În compușii 2,2-disubstituiți, $\Delta\nu_{OH}$ crește puțin. Dacă unul dintre substituenți este însă o grupă terțiară, $\Delta\nu$ scade; în acest caz se admite că grupa voluminoasă provoacă o distanțare între cele două grupe OH.

Dacă R și R' din formula (175) reprezintă un inel cicloalcanic (v. tabela III.85) de trei sau patru atomi, $\Delta\nu$ scade [43].

Efectul substituenților în 1,4-dioli este complet diferit de cel din dioli cu hidroxili în pozițiile 1,2 [44]. Interacțiunea între cele două grupe OH din pozițiile 1,4 este favorizată; la 1,4-butandiol, diferența între frecvența ν_{OH} neasociat (3636 cm^{-1}) și ν_{OH} asociat (3477 cm^{-1}) este de 159 cm^{-1} (fig. III.69). Trebuie să se remarce că, spre deosebire de 1,2-dioli (v. tabela III.84), în izomerii *meso* deplasarea ($\Delta\nu$) este mai mare decât la izomerii racemici. La compușii ciclici, comportarea este analogă. La cicloalcan-1,2-dimetanolii (1,4-dioli), $\Delta\nu$ este mai mare la izomerii *trans* decât la izomerii *cis* (comportarea inversă față de 1,2-dihidroxicicloalcani [16] (v. tabela III.86).

Tabela III.85

Valorile diferenței $\Delta\nu_{\text{OH}}$ în $\text{RR}'\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ [42]

R'	R	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ mediu ¹ cm^{-1}
H	H	78
H	Alchil primar	85
H	Alchil secundar	84
H	Alchil terțiar	85
CH ₃	Alchil primar	88
CH ₃	Alchil secundar	86
CH ₃	Alchil terțiar	89
C ₂ H ₅	Alchil primar	89
		68
		85
		88
		89

¹ Drept comparație s-au luat ν_{OH} neasociat cu frecvențe de $3637-3640 \text{ cm}^{-1}$.

Mărirea volumului substituentului în 1,4-dioli 2,3-disubstituiți duce la creșterea valorii $\Delta\nu$, ca și în seria 1,2-diolilor [41]. 2,2,3,3-Tetraetil-butan-1,4-diolul are $\Delta\nu$ maxim de 196 cm^{-1} , comparabil cu 1,1,2,2-tetra-*tert*-butil-etan-1,2-diolul ($\Delta\nu=170 \text{ cm}^{-1}$). Tăria legăturii de hidrogen, exprimată în valoarea diferenței $\Delta\nu_{\text{OH}}$, prezintă un mijloc eficace pentru stabilirea conformației și în acest caz (tabelele III.86 și III.87).

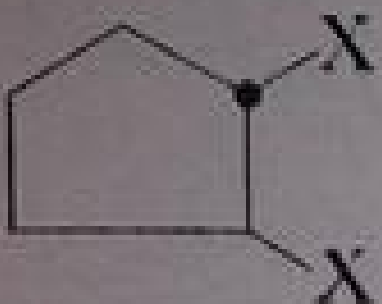
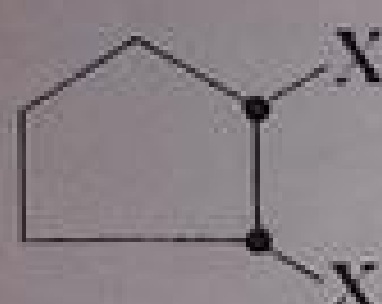


În seria cicloalchenelor situația este puțin diferită; 1,2-dimetanol-ciclobutena-3 (inel planar) și 1,2-dimetanol-bicicloheptena (sistem rigid), nu diferă

de analogii saturați. La inelul de șase atomi însă variația este inversă. În seria saturată $\Delta\nu$ este mai mic la izomerul *cis* decât la *trans*.

În seria nesaturată (de exemplu 4-ciclohexen-1,2-dimetanol), $\Delta\nu$ *cis* este mai mare decât $\Delta\nu$ *trans*.

Tabela III.86

Valorile $\Delta\nu_{OH}$ la 1,2- și 1,4-cicloalcan-dioli

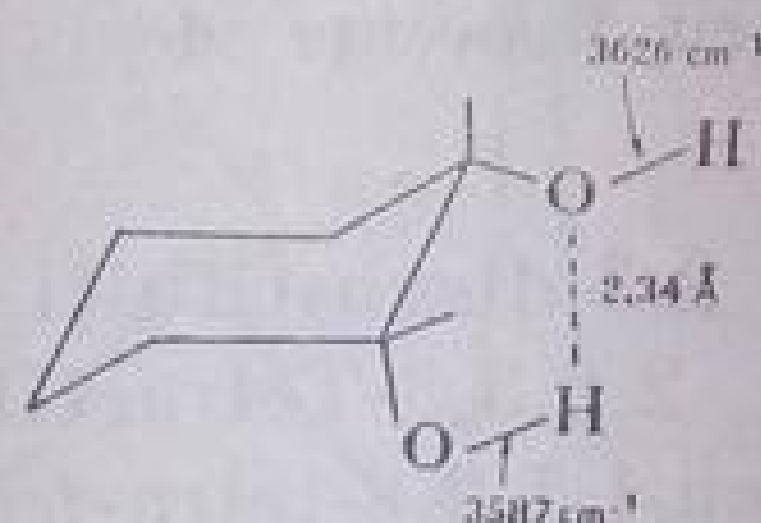
Compusul	X = OH (1,2-diol)	X = CH ₂ OH (1,4-diol)
 <i>trans</i>	0	159
 <i>cis</i>	61	131
 <i>trans</i>	33	136
 <i>cis</i>	38	144

b. Dioli ciclei, cicloalcan-dioli. Utilizarea vibrației ν_{OH} este deosebit de eficace la stabilirea conformației cicloalcan-diolilor stereoizomeri. În tabela III.88 sînt redată frecvențele ν_{OH} observate la o serie de 1,2-dioli cu inel de 5 și 6 atomi de carbon.

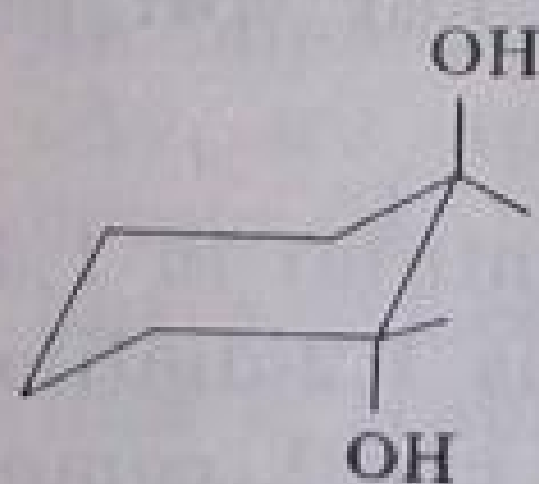
În *cis*-1,2-ciclohexandio (forma scaun), una dintre cele două grupe OH ocupă o poziție axială (*a*), iar cealaltă este orientată ecuatorial (*e*) (176). În stereoizomerul *trans* există posibilitatea ca ambele grupe să fie axiale (*a,a*) (177) sau ecuatoriale (*e,e*) (178) [45].

Dacă se utilizează în calcul valorile normale pentru distanțe interatomice și unghiuri (C—C: 1,54 Å, C—O: 1,42 Å, O—H: 0,96 Å și $\angle CCO: 109^\circ 28'$,

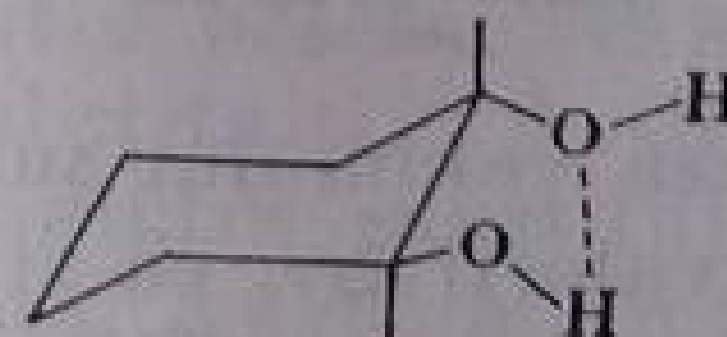
$\angle COH: 108^\circ$), rezultă că în *cis*-1,2-ciclohexandiol distanța —O—H...O— este de 2,34 Å. În spectru (fig. III.70) apar două benzi: ν_{OH} neasociat la 3626 cm^{-1} și ν_{OH} asociat la 3588 cm^{-1} ($\Delta\nu = 39 \text{ cm}^{-1}$).



(176)



(177)



(178)

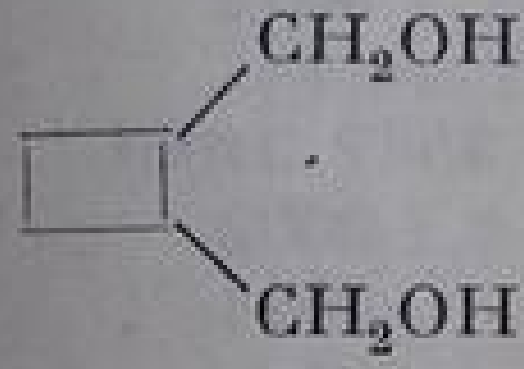
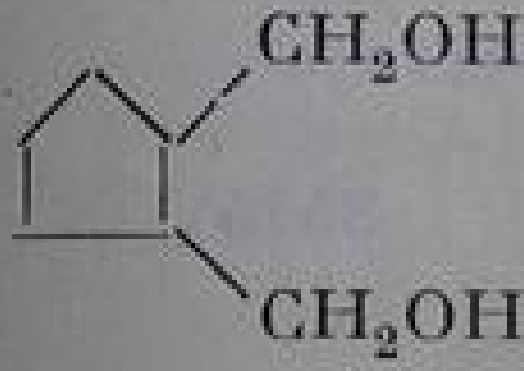
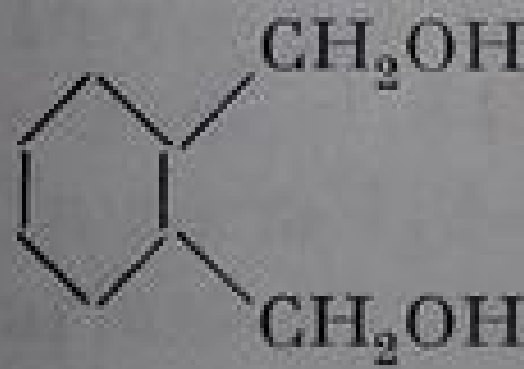
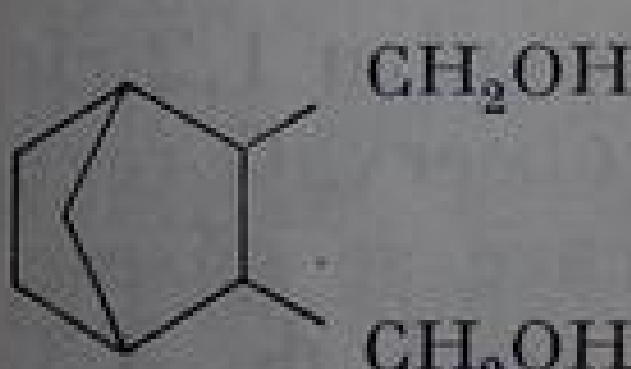
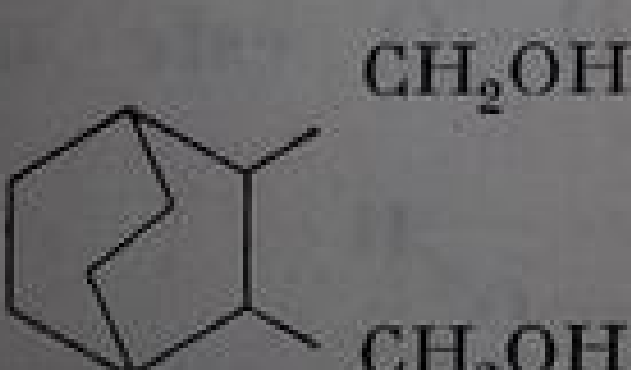
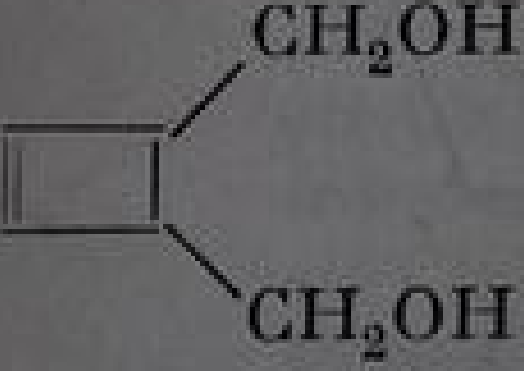
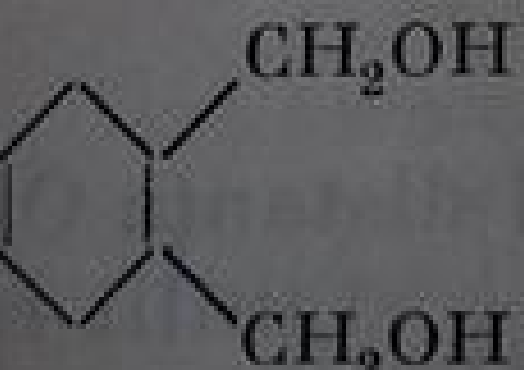
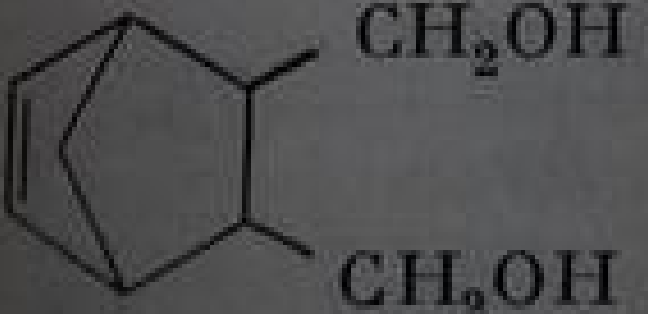
La *trans*-1,2-ciclohexandiol distanța —OH...O—, calculată pentru conformația axială, depășește 3,3 Å, iar pentru conformația ecuatorială (*e,e*) rezultă 2,34 Å. (v. tabela III.89). Spectrul prezintă banda de OH asociat la 3602

cm^{-1} distanță cu 32 cm^{-1} față de banda de hidroxil neasociat (3634 cm^{-1}). Molecula există deci în conformație ecuatorială (*e,e*), favorizată de altfel și energetic.

La 1,3-ciclohexandiol, numai stereoizomerul *cis* (179) poate forma legături de hidrogen intramoleculare. În forma axială (*a,a*), distanța calculată este

Tabela III.87

Valorile $\Delta\nu$ la 1,4-dioli mono- și biciclici [44]

		ν_{OH} neasociat	ν_{OH} asociat	$\Delta\nu_{\text{OH}}$
	<i>cis</i>	3634	3507	127
	<i>trans</i>	3635	3498	137
	<i>cis</i>	3632	3501	131
	<i>trans</i>	3634	3475	159
	<i>cis</i>	3634	3502 3533 ¹	132 101
	<i>trans</i>	3635	3491 3534 ¹	144 101
	<i>endo-cis</i>	3623	3498	125
	<i>exo-cis</i>	3623	3487	136
	<i>trans</i>	3635	3496	139
	<i>cis</i>	3623	3490	133
	<i>trans</i>	3630	3477	159
	<i>cis</i>	3623	3498	125
	<i>trans</i>	—	—	—
	<i>cis</i>	3638	3551 3472	87 166
	<i>trans</i>	3636	3534 3517	102 119
	<i>endo-cis</i>	3625	3494	131
	<i>exo-cis</i>	3623	3487	136
	<i>trans</i>	3636	3503	133

¹ Umăr.

de 1,64 Å. În forma *e,e-cis*, distanța este $>3,3$ Å. În acest caz, distanța $\Delta\nu$ este mare (75 cm^{-1}), ceea ce corespunde unei legături de hidrogen mai strinse, deci unei distanțe $\text{—OH}\cdots\text{O—}$ mai mici. Rezultă că energia legăturii de hidrogen intramoleculare furnizează suficientă energie pentru a menține grupa hidroxil în poziție axială.

Tabela III.88

Freevențe νOH (cm^{-1}) în dioli ciclici¹

Diolul ciclic	νOH neasociat	νOH asociat intramolecular
<i>cis</i> -1,2-Ciclopentan-diol	3633	3572
<i>trans</i> -1,2-Ciclopentan-diol	3620	—
<i>cis</i> -1,2-Ciclohexan-diol	3626	3587 3405 ²
<i>trans</i> -1,2-Ciclohexan-diol	3634	3602
<i>cis</i> -1,3-Ciclohexan-diol	3619	3544
<i>trans</i> -1,3-Ciclohexan-diol	3620	
<i>cis</i> -1,4-Ciclohexan-diol	3629	
<i>trans</i> -1,4-Ciclohexan-diol	3630	
<i>cis</i> -1,2-Tetrahidronaftalin-diol	3618	3575
<i>trans</i> -1,2-Tetrahidronaftalin-diol	3608	
<i>trans</i> -9,10-Dihidroantracen-diol	3607	
<i>cis</i> -9,10-Dihidrofenantren-diol	3605	3567

¹ Soluție CCl_4 0,005 m; prismă LiF.

² Solid.

În tabela III.89 sînt redată distanțele $\text{OH}\cdots\text{O}$ calculate pentru 1,2-ciclopentandiol și ciclohexandiolii stereoizomeri. Din valorile $\Delta\nu$ observate rezultă că formează legături de hidrogen numai grupele hidroxil care se găsesc la o distanță mai mică de 3,3 Å. $\Delta\nu\text{OH}$ este cu atît mai mare cu cît distanța $\text{OH}\cdots\text{O}$ este mai

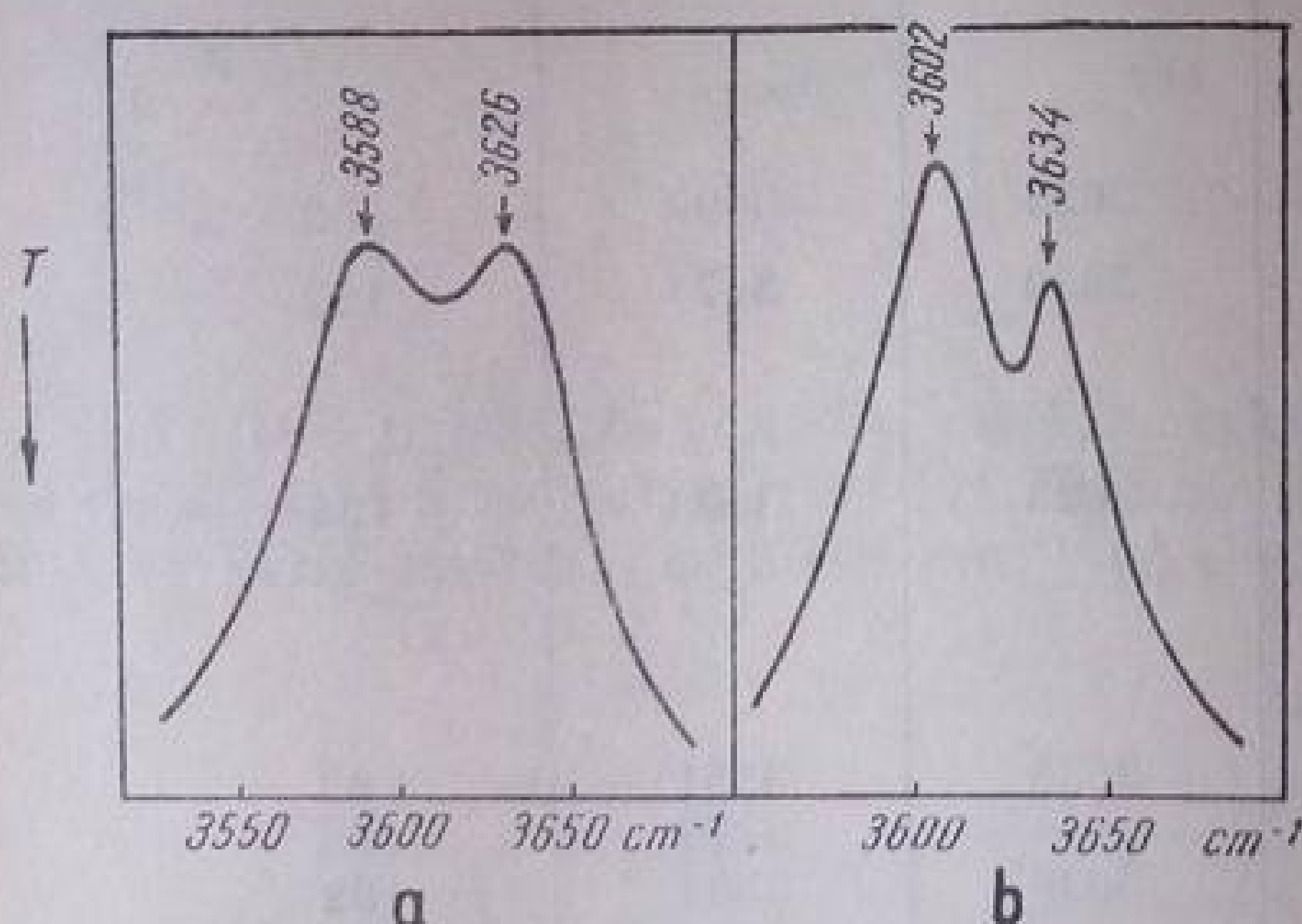
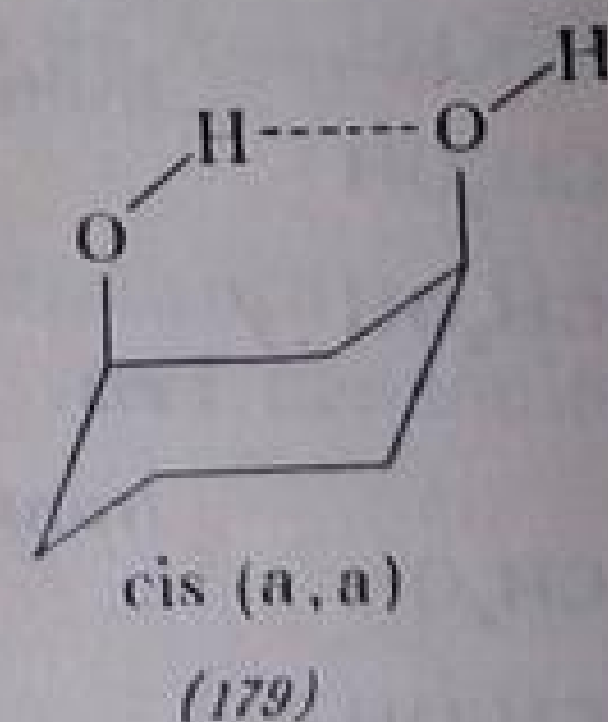


Fig. III. 70. Spectrul infraroșu al *cis*-1,2-ciclohexandiolului (176) (a) și *trans*-1,2-ciclohexandiolului (178) (b).



mică. Raportînd distanța $\text{OH}\cdots\text{O}$ la valoarea $\Delta\nu$ s-a stabilit relația empirică:

$$l_{\text{OH}\cdots\text{O}} = \frac{250 \cdot 10^{-8}}{\Delta\nu} - 75.$$

Pe baza acestei relații se poate calcula distanța $\text{OH}\cdots\text{O}$ ($l_{\text{OH}\cdots\text{O}}$) în angstromi [37, 46]. De exemplu, în *cis*-1,2-ciclohexandiol, $\Delta\nu$ (38 cm^{-1}) este mai mare decît în stereoizomerul *trans* ($\Delta\nu$ 32 cm^{-1}), ambele avînd dis-

tanța $\text{OH}\cdots\text{O}$ calculată de 2,34 Å (v. tabela III.89). Aplicând relația de mai sus, pentru izomerul *trans* (*e,e*) rezultă distanța de 2,38 Å, ceea ce explică faptul că în acest izomer se formează mai greu legături de hidrogen decât în izomerul *cis* (*a,e*).

Tabela III.89

Valorile $\Delta\nu\text{OH}$ în dioli ciclici

Diolul	Confor- mația	$\Delta\nu\text{OH}$ cm^{-1}	$\text{OH}\cdots\text{O}$ Å
<i>cis</i> -1,2-Ciclopentan-diol		61	1,84
<i>trans</i> -1,2-Ciclopentan-diol		0	3,3
<i>cis</i> -1,2-Ciclohexan-diol	<i>a,e</i>	38	2,34
<i>trans</i> -1,2-Ciclohexan-diol	<i>e,e</i>	32	2,34
	<i>a,a</i>	—	3,34
<i>cis</i> -1,3-Ciclohexan-diol	<i>a,a</i>	75	1,64
	<i>e,e</i>	—	3,3
<i>trans</i> -1,3-Ciclohexan-diol	<i>a,e</i>	—	3,3
<i>cis</i> -1,4-Ciclohexan-diol	<i>a,e</i>	—	3,3
<i>trans</i> -1,4-Ciclohexan-diol	<i>a,a</i>	—	3,3
	<i>e,e</i>	—	—

În *cis* 1,2-ciclopentan-diol (180), $\Delta\nu$ de 61 cm^{-1} corespunde unei distanțe $\text{OH}\cdots\text{O}$ de 1,84 Å.

În seria 1,2-diolilor ciclici cu inele de la 5 la 16 atomi de carbon, valorile $\Delta\nu$ variază cu mărirea inelului cicloalcanic [46] (tabela III.90). În seria *trans*-diolilor, $\Delta\nu$ crește cu mărirea inelului și atinge valoarea maximă (50 cm^{-1}) la inelul de 12 atomi. În seria *cis*-diolilor, curba variației $\Delta\nu$ cu mărirea inelului trece printr-un minim la inelul de șase atomi și un maxim la inelul de opt atomi, atingând valoarea maximă la inelul de 12 atomi.

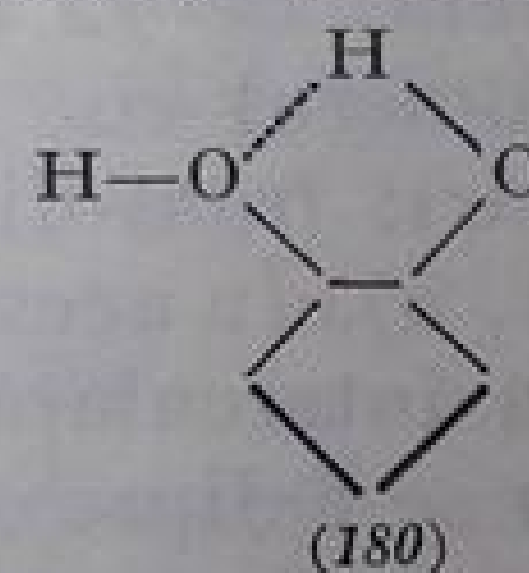


Tabela III.90

Freevențe νOH (cm^{-1}) în dioli ciclici [46]

1,2-Diol	νOH neasociat	νOH asociat	$\Delta\nu$
<i>cis</i> -Ciclopentan	3633	3572	61
<i>trans</i> -Ciclopentan	3620	—	—
<i>cis</i> -Ciclohexan	3626	3588	38
<i>trans</i> -Ciclohexan	3633	3600	33
<i>cis</i> -Cicloheptan	3632	3588	44
<i>trans</i> -Cicloheptan	3626	3589	37
<i>cis</i> -Ciclooctan	3635	3584	51
<i>trans</i> -Ciclooctan	3631	3588	43
<i>cis</i> -Ciclnonan	3631	3582	49
<i>trans</i> -Ciclnonan	3632	3587	45
<i>cis</i> -Ciclodecan	3629	3585	44
<i>trans</i> -Ciclodecan	3633	3588	45
<i>cis</i> -Ciclododecan	3629	3591	38
<i>trans</i> -Ciclododecan	3635	3584	51
<i>cis</i> -Ciclohexadecan	3632, 3626	3591, 3587	—
<i>trans</i> -Ciclohexadecan	3635	3585	50

Se trage concluzia că în 1,2-diolii cu inele mai mari de 10 atomi, grupele hidroxil din izomerii *trans* sînt mai apropiate în spațiu decît la izomerii *cis*. În inelele mai mici decît ciclodecanul, grupele OH sînt mai apropiate în izomerii *cis* decît în izomerii *trans* [46].

Legăturile de hidrogen cele mai puternice se formează în *cis*-1,2-ciclopentan-diol în care cele două grupe OH sînt aproape eclipsate. În *trans*-1,2-

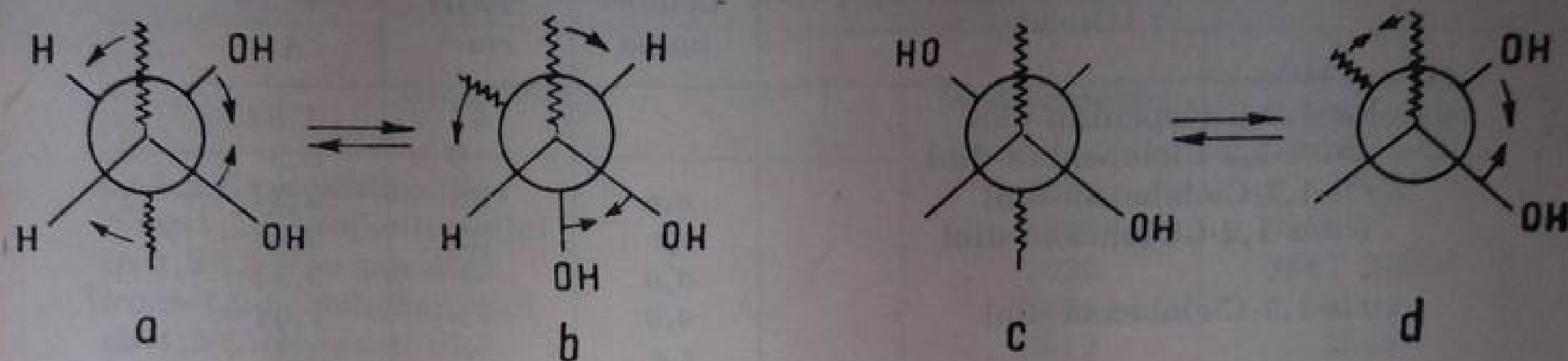


Fig. III. 71. Conformațiile 1,2-cicloalcandiolilor cu inele mari.

ciclopentan-diol, grupele hidroxil sînt prea îndepărtate pentru a forma legături de hidrogen (tabela III.90). La inelele de 6—9 atomi, diolul *cis* formează legături mai strînse decît izomerul *trans*. Aceasta arată că grupa OH *cis* poate fi mai ușor deviată. La inelul de 10 atomi, diferențele sînt minime, iar în inelul de 12 atomi izomerul *trans* are grupele hidroxil mai apropiate decît izomerul *cis*. Această comportare poate fi explicată admitînd că, în inelele mari, *trans*-diolul adoptă conformația *anti* intercalată a butanului (fig. III. 71, *a*). În acest caz, cei doi hidroxili sînt apropiați în spațiu; trecerea în forma *sin* intercalată (fig. III. 71 *b*) se poate face ușor, deoarece prin aceste rotiri nu se eclipsează carbonul inelar.

În izomerul *cis*, conformația *anti* intercalată (fig. III. 71, *c*) nu formează legături de hidrogen; în conformația *sin* intercalată (fig. III. 71, *d*) apropierea hidroxililor are loc cu eclipsarea atomului de carbon inelar [46].

Frecvențele vibrațiilor de valență ale grupelor OH neasociate și asociate au fost utilizate pentru determinarea conformațiilor stabile ale unei serii de ciclohexandiolii în care există o competiție între substituenți pentru ocuparea poziției ecuatoriale [47].

În urma unor studii în seria *cis* și *trans*-1-metil-, 1-etil- și 1-izopropil-ciclohexan-1,2-diolilor (181), (182), (183), pe baza spectrului infraroșu s-a determinat conformația ecuatorială, respectiv axială a hidroxilului secundar față de cel terțiar și, deci și orientarea axială sau ecuatorială a radicalului alchil. De asemenea, din frecvența ν_{OH} s-a precizat legătura O—H care participă la formarea legăturii de hidrogen intramoleculare. Frecvențele ν_{OH} observate sînt redată în tabela III.91 (S-a comparat frecvența ν_{OH} neasociat cu frecvențele grupei hidroxil din monoalchil-ciclohexanol-secundar axial $3627\text{--}3632\text{ cm}^{-1}$, secundar ecuatorial $3622\text{--}3623\text{ cm}^{-1}$, terțiar axial 3618 cm^{-1} și terțiar ecuatorial 3613 cm^{-1}).

Energia legăturii de hidrogen dintre cele două grupe hidroxil ecuatoriale din 1-metil-*trans*-ciclohexan-1,2-diol (181) este suficientă pentru menținerea

grupe CH_3 în poziția axială. În spectru (fig. III.72) frecvența OH neasociat corespunde grupei OH terțiar la 3618 cm^{-1} ; banda OH asociat are frecvența de 3597 cm^{-1} . Deci cele două grupe OH sînt ecuatoriale și participă la asociere atomul de hidrogen al hidroxilului secundar.

Tabela III.91

Valorile νOH ale unor ciclohexandiolii [47]

Compusul	Conformația	νOH neasociat cm^{-1}	νOH asociat cm^{-1}
<i>cis</i> -			
Ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3626	3588
1-Metil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3628	3584
1-Etil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3628	3583
1-Izopropil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3629	3582
<i>trans</i> -			
Ciclohexan-1,2-diol	<i>e,e</i>	3631	3600
1-Metil-ciclohexan-1,2-diol	<i>e,e</i>	3618	3597
1-Etil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,a \rightleftharpoons e,e</i>	3627	3600
		3618	
1-Izopropil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,a</i>	3625	—

La 1-etil-*trans*-1,2-ciclohexandiol (182), grupa etil concurează la ocuparea poziției ecuatoriale; spectrul arată că există un amestec al celor doi izomeri, și anume: un compus cu cele două grupe hidroxil axiale și grupa etil ecuatorială, și celălalt compus cu grupele hidroxil ecuatoriale și grupa etil axială.

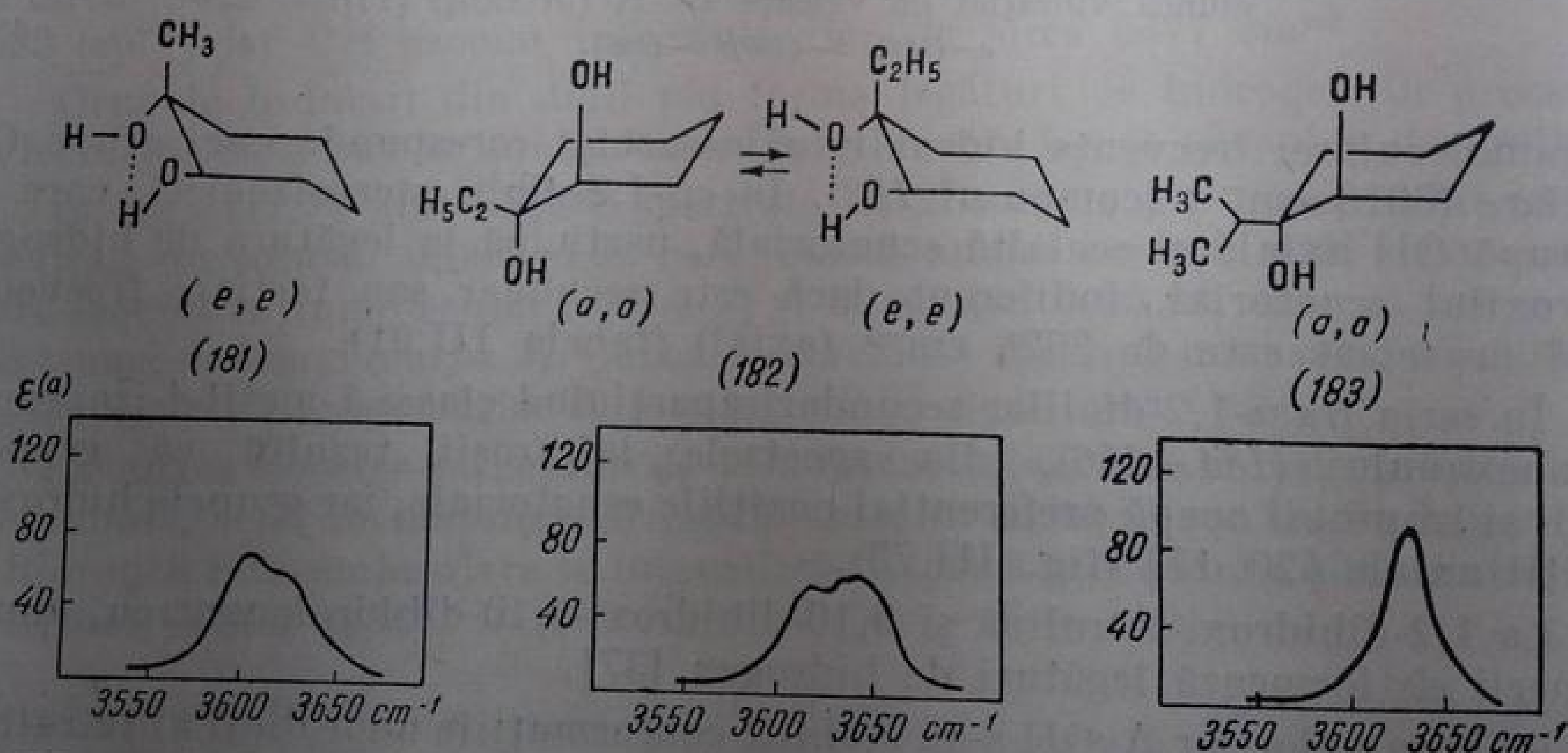


Fig. III. 72. Spectrele infraroșii ale unor alchil-ciclohexandiolii: (181), (182), (183) în regiunea vibrațiilor de valență O—H (în CCl_4).

Izomerul *a, a* nu formează legătură de hidrogen intramoleculară și în spectru apar frecvențele hidroxilului secundar neasociat la 3627 cm^{-1} și terțiar la 3618 cm^{-1} . Se admite și în acest caz, că legătura se formează prin intermediul atomului de hidrogen din hidroxilul secundar. Grupa izopropil, mai voluminoasă, din 1-izopropil-*trans*-ciclohexandiol-1,2 (183) ocupă exclusiv poziția ecua-

torială, determinînd cele două grupe hidroxil să ocupe poziții axiale. Acestea nu pot forma legături de hidrogen și în spectru apare o singură bandă la 3625 cm^{-1} care cuprinde νOH secundar axial și νOH terțiar, nerezolvate (fig. III.72).

În acest studiu [47] se remarcă în seria *trans*-1,2-diolilor preferința hidroxilului secundar ecuatorial de a participa la formarea legăturii de hidrogen

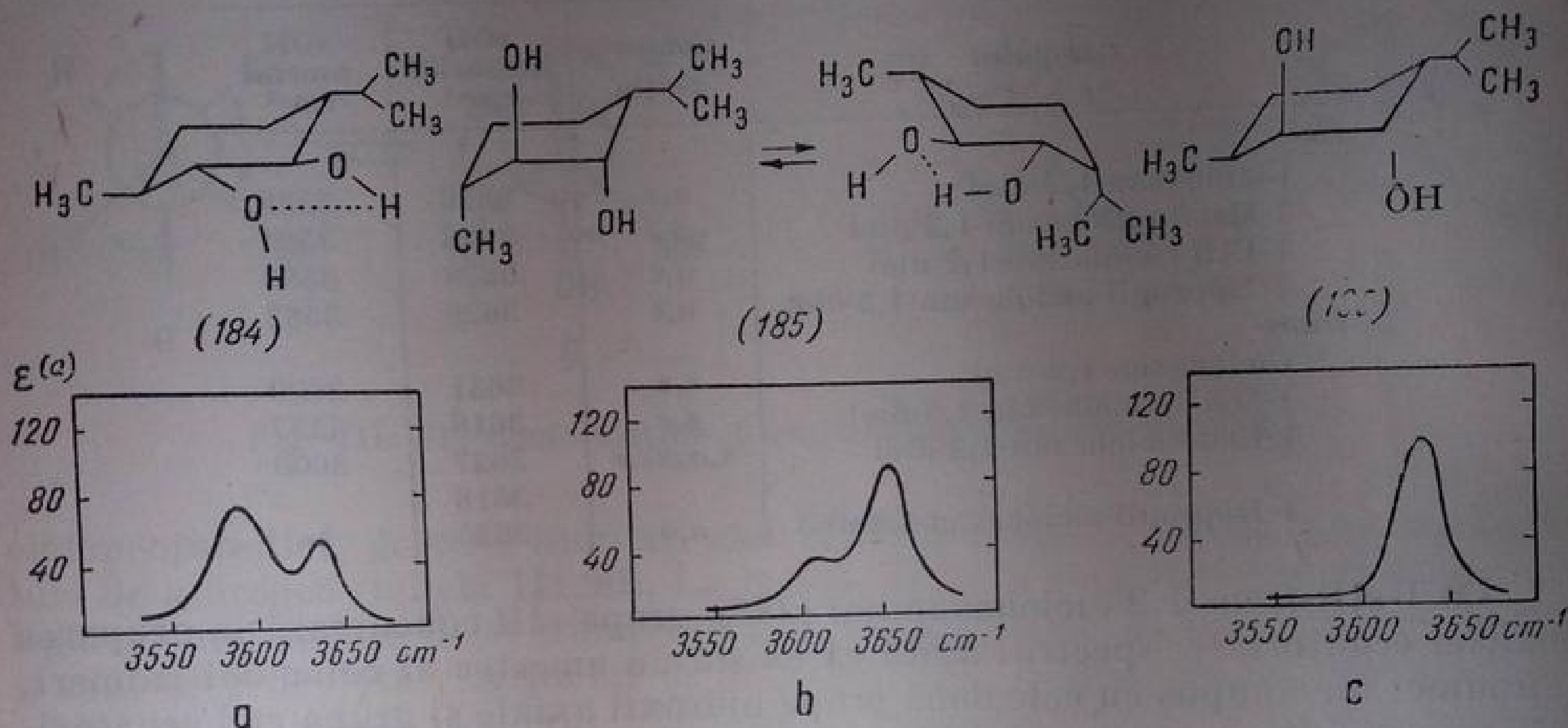


Fig. III. 73. Spectrele infraroșii ale 1-metil-4-izopropil-ciclohexan-1,2-trans-diolilor în regiunea vibrației de valență O—H (în CCl_4) [17]:
a—(184); b—(185); c—(186).

intramoleculare; frecvența hidroxilului neasociat corespunde unei grupe OH terțiare (3618 cm^{-1}) (compusul 182). În *cis*-1,2-diolii stereoizomeri, care au o grupă OH axială și cealaltă ecuatorială, participă la legătura de hidrogen hidroxilul ecuatorial, indiferent dacă este secundar sau terțiar; frecvența νOH neasociat este de 3628 cm^{-1} (axial) (tabela III.91).

În seria *trans*-1,2-diolilor secundari aparținînd clasei 1-metil-4-izopropil-ciclohexanului (184—186), din spectrele infraroșii rezultă că grupele metil și izopropil ocupă preferențial pozițiile ecuatoriale, iar grupele hidroxil, poziții axiale [20, 17] (fig. III.73).

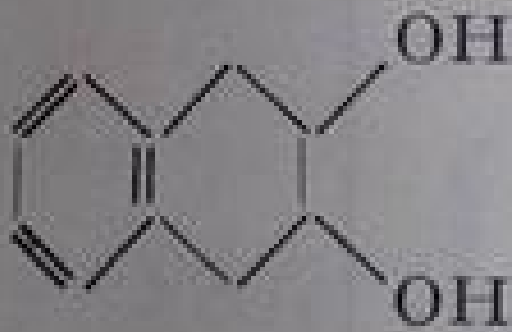
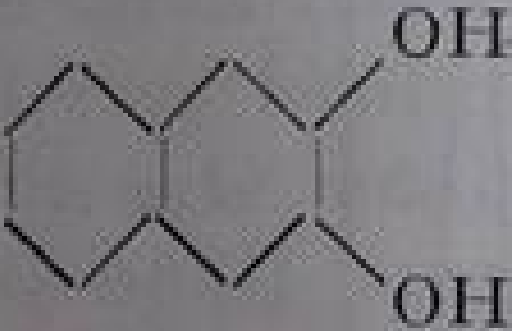
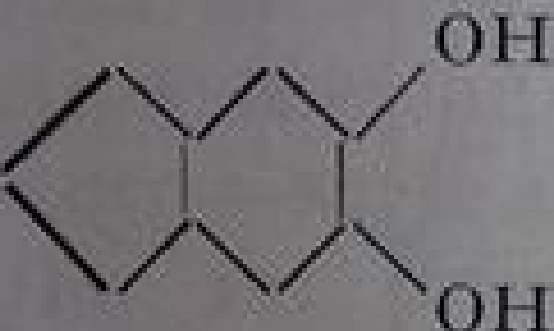
La 1,2-dihidroxitetralină și 9,10-dihidroxitetralină, numai izomerii *cis* formează legături de hidrogen [37].

Pe baza valorilor $\Delta\nu\text{OH}$ s-au stabilit conformațiile unor dioli ai tetralinei [48], decalinei [49, 50] și a perhidroindanului [51] redată în tabela III.92.

c. Legături de hidrogen intermoleculare. La mărirea concentrației, în spectrele infraroșii ale diolilor apare și o a treia bandă datorită hidroxilului asociat intermolecular. Această nouă absorbție prezintă toate caracteristicile observate la alcoolii monohidroxilici (benzi largi, intense); coeficientul de extincție scade la diluarea soluției și este practic nul la concentrații mai mici decît 0,004 m. Asocierea intermoleculară a alcoolilor dihidroxilici provoacă o deplasare mai accentuată a benzii νOH decît asociația intramoleculară sau

Tabela III.92

Valorile νOH și conformația unor dioli

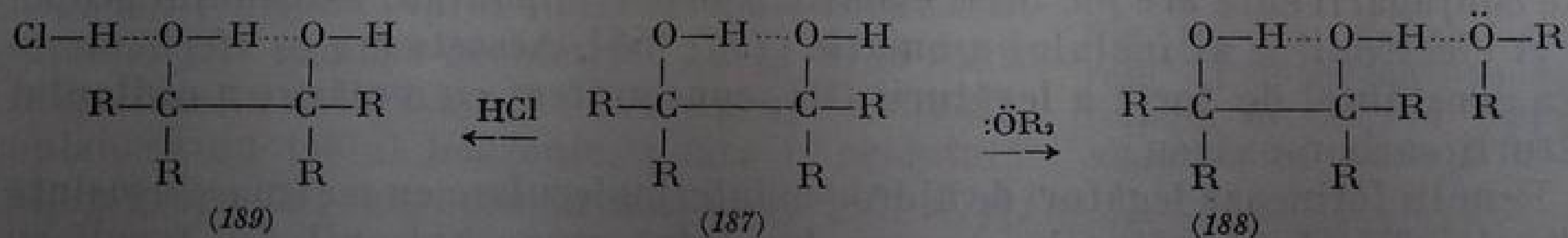
Compusul hidroxic	Poziția OH	νOH neasociat cm^{-1}	νOH asociat cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Conformația
	2,3 2,3	3622 3630	3590 3598	32 32	<i>cis</i> <i>trans</i>
	2 β ,3 β 2 α ,3 α 2 α ,3 β	3625 3632 3627 3623	3592 3587 3597 3592	33 45 30 31	<i>cis</i> <i>cis</i> <i>trans</i> <i>cis</i>
	5,6 5,6	3623 3627	3597 3594	44 33	<i>cis</i> <i>trans</i>

dimerizarea prin legături de hidrogen. Frecvența νOH neasociat din dioli este de circa 3626 cm^{-1} ; grupa OH asociat intramolecular absoarbe la circa 3583 cm^{-1} , iar OH asociat intermolecular, la circa 3477 cm^{-1} .

Grupele hidroxil din dioli pot forma legături de hidrogen în prezența moleculelor care pot să funcționeze fie ca donor, fie ca acceptor de protoni.

În fig. III.74 sînt redată spectrele de absorbție ale pinacolului (187); $\text{R}=\text{CH}_3$) în soluție 0,006 m în care există numai benzile νOH neasociat și νOH asociat intramolecular (curba 1) și în soluție 0,05 m, în care apare cele trei tipuri de benzi (curba 3). Curba 2 reprezintă spectrul unei soluții 0,0006 m cu adaos de HCl, iar curba 4, o soluție 0,05 m în eter etilic.

La adaos de eter (acceptor de H), intensitatea benzii hidroxilului liber scade mult, νOH intramolecular este practic invariabil, iar banda legăturilor de hidrogen intermoleculare se intensifică datorită asociației dintre moleculele de alcool și eter (188).



La adaos de HCl (donor de H), noua legătură de hidrogen se stabilește prin intermediul atomului de oxigen neantrenat în asociația intramoleculară (189). Banda νOH liber rămîne neschimbată, iar intensitatea benzii νOH asociat intramolecular scade, datorită implicării suplimentare a hidroxilului respectiv în asociația intermoleculară alcool-acid clorhidric [37].

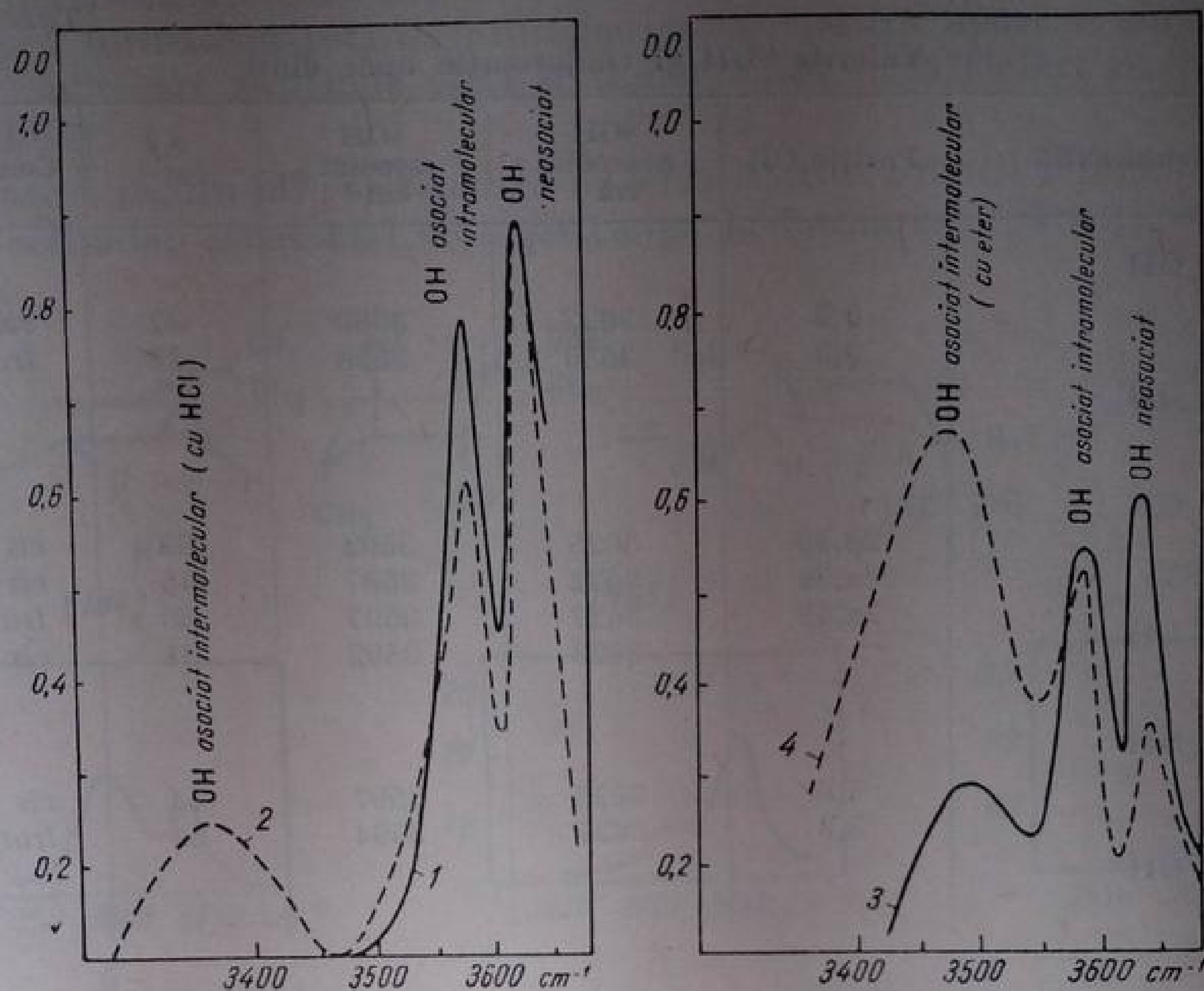


Fig. III. 74. Spectrul infraroșu al pinacolului în regiunea vibrației de valență O—H:

1 — soluție 0,006 m CCl_4 ; 2 — în prezență de HCl; 3 — în soluție 0,05 m; 4 — în prezență de eter etilic.

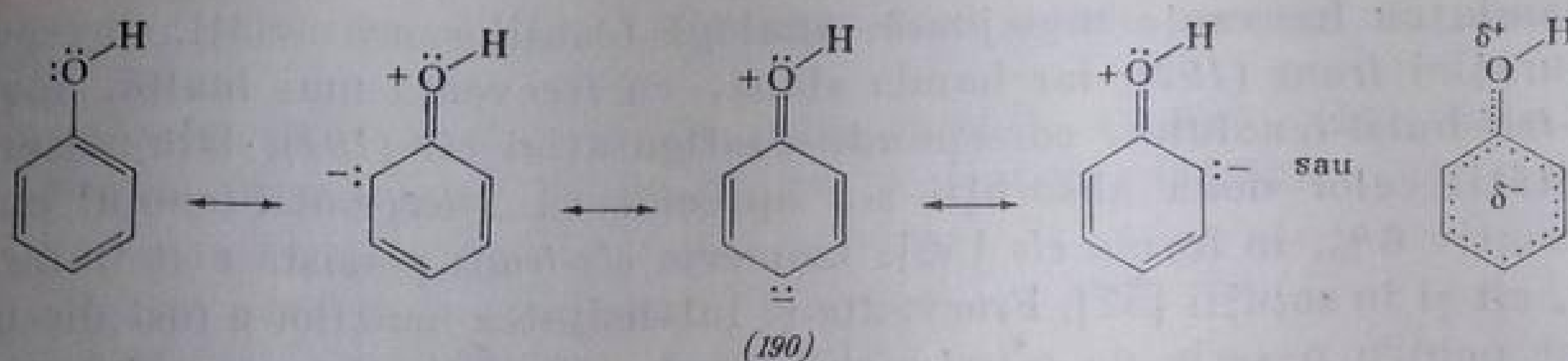
3. Fenoli mono- și polihidroxilici

Frecvența vibrației de valență a grupei hidroxil neasociat din fenoli este cuprinsă între 3594 și 3615 cm^{-1} [37,52,53]. În fenol și alchil-fenoli, în soluție diluată în dizolvanți nepolari (CCl_4 , C_2Cl_4), banda apare la $3612 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ [53]. Grupele alchil din pozițiile *meta* sau *para* nu modifică frecvența acestei vibrații [54, 55]. Fac excepție alchil-fenolii *orto*-disubstituiți care absorb la frecvență mai înaltă [56]. În faza de vapori, frecvențele sînt mai înalte: fenolul absoarbe la 3655 cm^{-1} și alchil-fenolii, între 3655 și 3670 cm^{-1} [57].

Micșorarea frecvenței νOH din fenoli (în comparație cu alcoolii) se datorește conjugării care are loc între electronii neparticipanți ai oxigenului grupei OH și electronii π ai inelului aromatic (190) [58]. Aceasta are ca efect micșorarea constantei de forță a legăturii OH, concomitent cu o mărire a ordinului legăturii carbon-oxigen.

Fenolii formează legături de hidrogen intermoleculare cu mai mare ușurință decît alcoolii. Interacțiunile care au loc între grupe hidroxil din fenoli cu molecule de donori de electroni au fost intens studiate. Grupa hidroxil din fenolii asociați absoarbe la 3300 — 3500 cm^{-1} (asociațiile dimere, la circa 3500 cm^{-1} , iar cele polimere, la circa 3320 cm^{-1}) [52, 59].

Ca și la alcoolii, din valoarea deplasării $\Delta\nu$ a benzii νOH se obțin informații despre tăria legăturii de hidrogen și tipul de asociere [59].



Astfel s-a stabilit că monoalchil-fenolii substituiți în pozițiile *meta* și *para* formează, în soluții concentrate, asociații polimere cu frecvența grupei hidroxil de 3322 cm^{-1} ($\Delta\nu=47\text{ cm}^{-1}$). Tăria legăturii de hidrogen (evaluată din $\Delta\nu$) în acești compuși nu este influențată de natura sau de volumul substituentului ($\Delta\nu$ este același pentru grupe alchil cu volum diferit, ca de exemplu metil, *terț*-butil sau grupe OH, NH_2 , Cl etc.) [59].

În alchil-fenolii substituiți în pozițiile 2 și 2,6, împiedicarea sterică produsă de volumul substituentului din aceste poziții se manifestă prin modificarea frecvenței de vibrație a grupei hidroxil. Comparînd valoarea $\Delta\nu_{\text{OH}}$ dintr-o serie de fenoli cu aceea din alcooli s-a făcut o clasificare a alchil-fenolilor în: împiedicați, parțial împiedicați și neîmpiedicați steric [60—63]. Fenolii *orto*-disubstituiți cu grupe alchil voluminoase, cum este di-*terț*-butil-fenolul, nu prezintă absorbții în regiunea ν_{OH} asociat, ceea ce concordă și cu proprietățile chimice ale grupei OH din acești compuși. Spectrul prezintă o singură bandă intensă a hidroxilului neasociat la 3643 cm^{-1} [56, 57, 59]. Fenolii substituiți cu o singură grupă alchil în poziția *orto* au valoarea $\Delta\nu$ mult mai mică decît fenolii neîmpiedicați steric [59, 62, 63]; s-a presupus că aceste molecule sînt asociate sub formă de dimeri [59].

Spectrele 2-*terț*-alchil-fenolilor prezintă două absorbții în regiunea ν_{OH} neasociat [56, 57, 64]. De exemplu, 2-*terț*-butil-fenolul are o bandă intensă la 3605 cm^{-1} și o bandă slabă la 3643 cm^{-1} (fig. III.75). Frecvența primei benzi corespunde legăturii OH din fenolii neasociați (3602 cm^{-1}); cea de-a doua bandă mult mai puțin intensă, are frecvența hidroxilului din 2,6-di-*terț*-butil-fenol (3643 cm^{-1}). Acest aspect a fost atribuit coexistenței celor doi izomeri geometrici *cis* (191) și *trans* (192). Rezultă că legătura O—H din grupa hidroxil, coplanară cu inelul benzenic, poate fi orientată înspre grupa *terț*-butil sau în sens opus [56, 57].

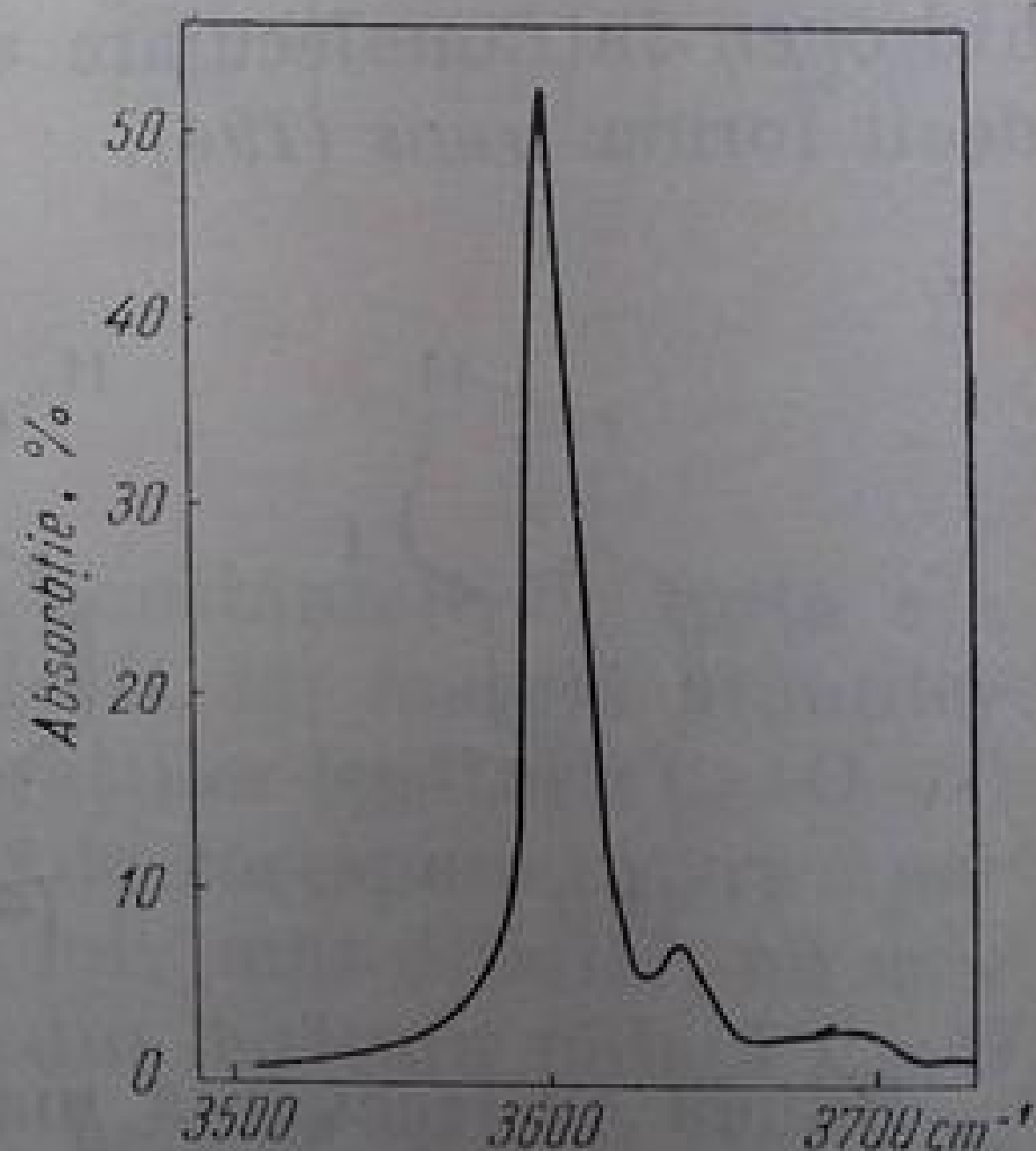
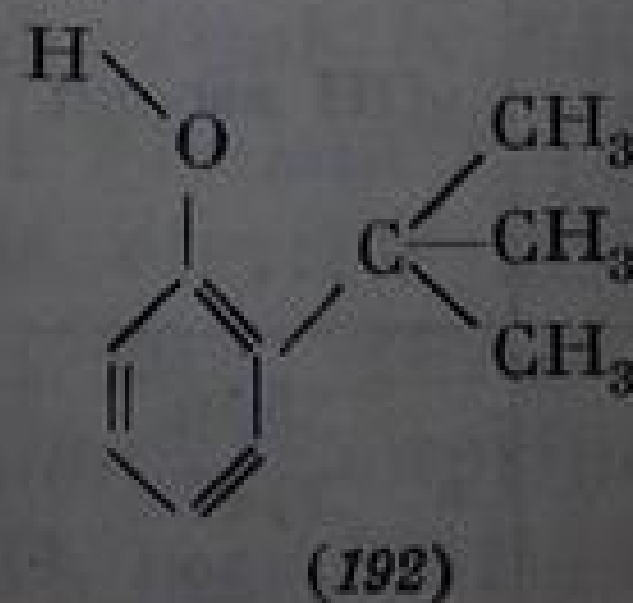
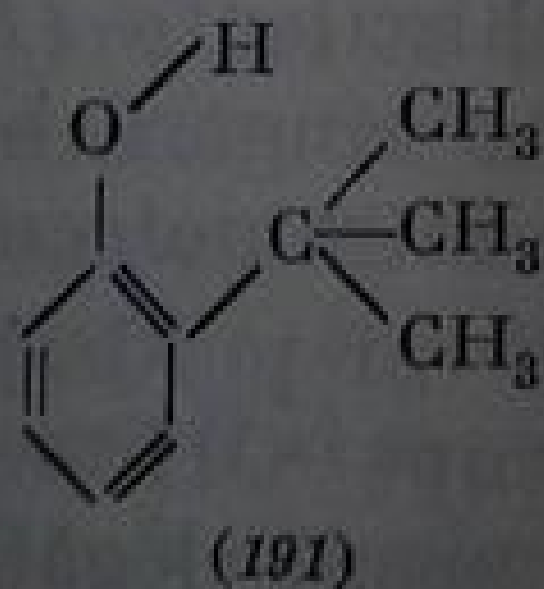
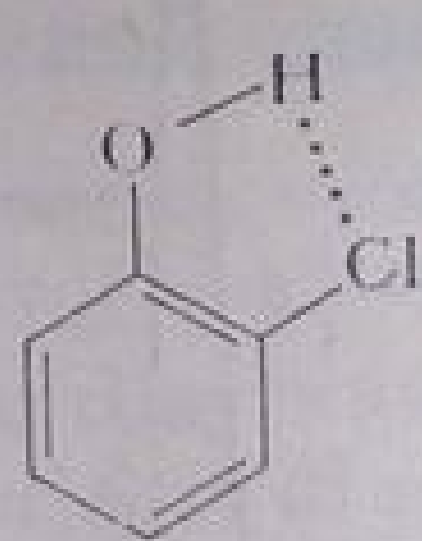


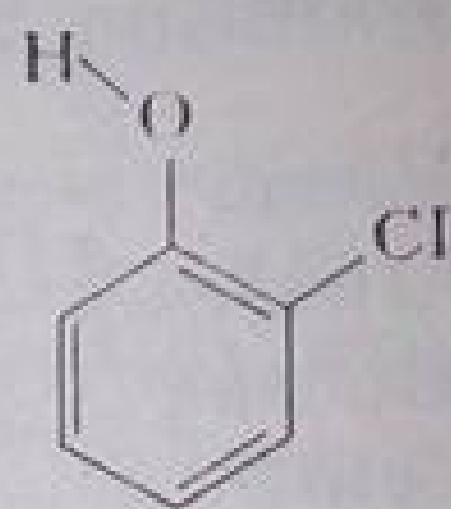
Fig. III. 75. Spectrul infra-roșu al 2-*terț*-butil-fenolului (soluție în CCl_4) în regiunea vibrației de valență O—H.

Banda cu frecvența mai joasă, analogă fenolilor neasociați, corespunde configurației *trans* (192), iar banda slabă, cu frecvență mai înaltă, analogă 2,6-di-*terț*-butil-fenolului, corespunde configurației *cis* (191). Din măsurarea intensității celor două absorbții s-a apreciat că 2-*terț*-butil-fenolul există, aproximativ 6%, în forma *cis* [56]. Izomeria *cis-trans* persistă atât în fază de vapori, cât și în soluții [57]. Frecvența și intensitatea benzilor a fost discutată detaliat pentru o serie de *o-terț*-alchil-fenoli [56, 57]. Se remarcă frecvența mărită a vibrației OH din 2,6-di-*terț*-butil-fenol (3643 cm^{-1}), deplasată cu $+33\text{ cm}^{-1}$ față de fenolii normali. Aceasta nu se poate explica numai prin efectul $+I$ al grupei alchil (care se manifestă atât în pozițiile *meta* cât și *para* în care frecvența este însă normală), ci și printr-o interacțiune sterică mai complicată între atomul de hidrogen al grupei hidroxil și grupa alchil.

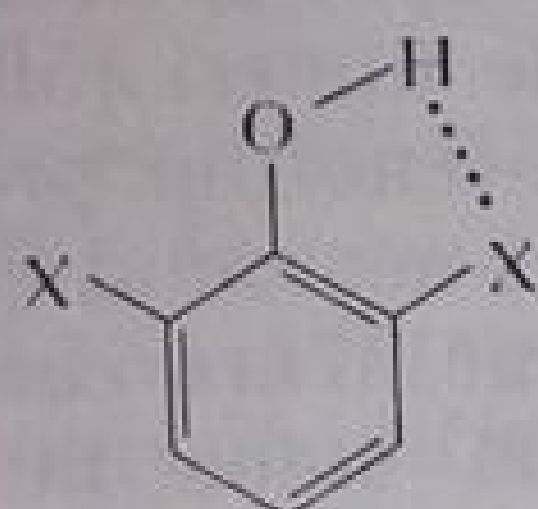
În cazul alchil-fenolilor substituiți în poziția *orto* cu atomi sau grupe donoare de electroni, capabile să formeze legături de hidrogen cu hidroxilul fenolic, spectrele au, alături de benzile νOH neasociat, și benzi corespunzătoare hidroxilului asociat intramolecular; în acest caz, banda de OH asociat are frecvența mai joasă. Legătura de hidrogen intramoleculară din *orto*-halogenofenoli a constituit, la timpul său, o dovadă a conjugării $p-\pi$ din fenoli, posibilă numai în cazul unei coplanarități a grupei OH cu inelul benzenic [65]. În spectrul soluțiilor diluate de *o*-clor-fenol apar două benzi (la 3609 și 3547 cm^{-1}) a căror prezență a fost explicată [65] prin existența unei legături de hidrogen intramoleculară a formei *cis* (193) mai stabilă (cu 2—3 kcal/mol) decât forma *trans* (194).



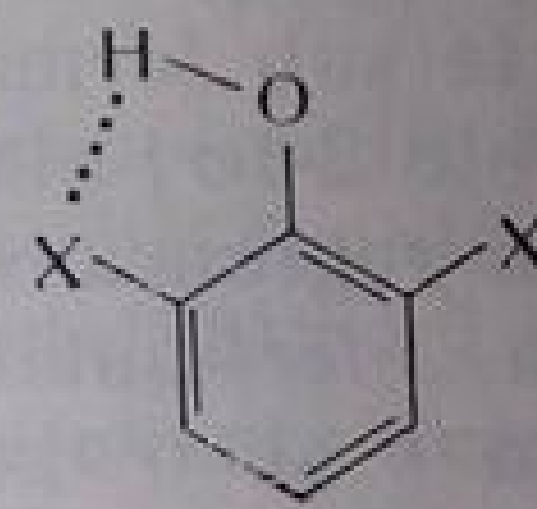
(193)



(194)

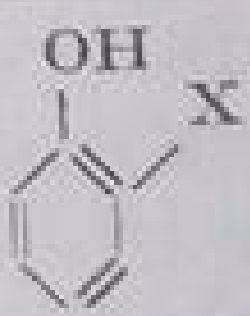


(195)



Banda cu frecvență mai înaltă (3609 cm^{-1}) se atribuie vibrației grupei OH liber din forma *trans*, iar banda de frecvență mai joasă (3547 cm^{-1}) este datorită hidroxilului asociat intramolecular ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$) posibil numai în izomerul *cis*. Același fenomen apare și la *o*-brom și *o*-iod-fenoli [66] (tabela III.93).

Tabela III.93

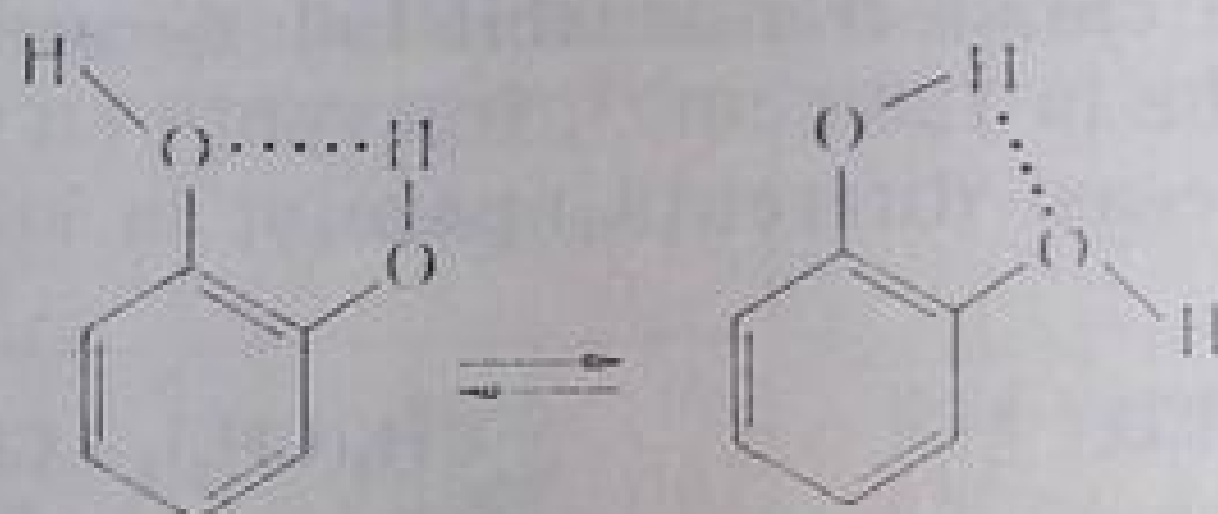
Frecvențe OH în halogeno-fenoli		
	νOH neasociat cm^{-1}	νOH asociat cm^{-1}
F	—	3592
Cl	3609	3547
Br	3604	2529
I	3600	3527

În 2,6-dibrom-fenoli, cele două structuri fiind echivalente (195), în spectru apare numai o singură bandă a hidroxilului asociat intramolecular.

Fenoli di- și polihidroxilici, în care cele două grupe OH ocupă poziții învecinate, formează legături de hidrogen intramoleculară. Pirocatechina (196), în soluție diluată, are două benzi la

3612 cm^{-1} (νOH neasociat) și 3568 cm^{-1} (νOH asociat intramolecular) [53].

În *orto*-difenoli substituiți cu grupe alchil, Cl sau NH_2 , cele două benzi apar la 3610 ± 5 și 3560 ± 10 cm^{-1} (tabela III.94).



(III)

În tabela III.94 se compară frecvențele grupei OH din fenoli și pirocatechine substituie, în soluție diluată de CCl_4 .

Tabela III.94

Frecvențe νOH (cm^{-1}) în fenoli și pirocatechine substituie [53]

Substituentul	Fenol	Pirocatechină		Substituentul	Fenol	Pirocatechină	
	νOH neasociat	νOH neasociat	νOH asociat		νOH neasociat	νOH neasociat	νOH asociat
4- OCH_3	3615	3608	3561	4- C_6H_5	3609	3608	3567
4-OH	3615	—	—	4- $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	3608	3568
4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3612	3612	3569	4-Cl	3608	3606	3564
4- CH_3	3612	3612	3569	4- COOC_2H_5	3601	—	—
4-H	3610	3612	3568	4- NO_2	3594	3592	3550

4. Derivați funcționali ai alcoolilor

a. Eteri

Eterii conțin legătura caracteristică C—O—C . Constantele de forță ale legăturilor C—O fiind apropiate de ale legăturilor C—C , iar masele atomilor de oxigen și carbon fiind comparabile, frecvențele vibrațiilor legăturii C—O—C sînt apropiate de frecvențele vibrațiilor C—C ; benzile corespunzătoare apar în regiunea vibrațiilor de schelet C—C și atribuirea lor, mai dificilă, nu este totdeauna caracteristică. Variația dipolmomentului din legătura polară C—O fiind, însă, mult mai mare decît în legătura C—C , benzile $\nu\text{C—O}$ sînt mai intense decît benzile $\nu\text{C—C}$. Identificarea eterilor în prezența altor compuși organici oxigenați (alcooli, compuși carbonilici, acizi, esteri) este mai dificilă și necesită neapărat studierea celorlalte regiuni ale spectrului.

a. Eterii alifatici saturați. Frecvența vibrației de valență asimetrică a legăturii C—O—C din eterii alifatici saturați este de 1070—1150 cm^{-1} [67—69]. Vibrația simetrică are loc la o frecvență de aproximativ 940 cm^{-1} .

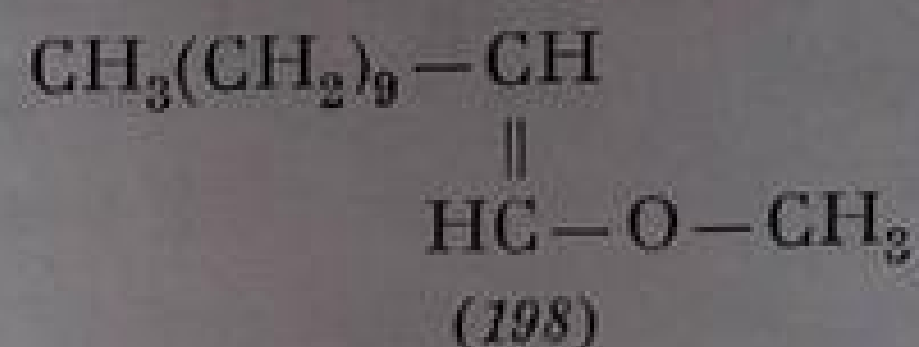
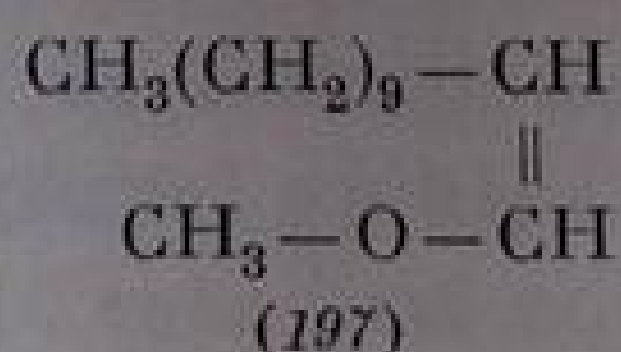
Vaporii de dimetil-eter absorb la 1122 și 940 cm^{-1} [70].

În spectrele termenilor superiori din seria eterilor alifatici, absorbțiile $\nu\text{C—O—C}$ sînt cuprinse într-un domeniu mai larg: 1070—1250 cm^{-1} [71].

b. Eterii nesaturați și aromatici. Acești compuși cuprind în structura lor grupa C=C—O—R ; frecvența legăturii $=\text{C—O}$, mai înaltă decît în compuși

alifatici, este cuprinsă între 1200 și 1260 cm^{-1} [69]. Într-o serie de eteri vinilici, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, vibrația asimetrică are frecvențe cuprinse între 1200 și 1275 cm^{-1} , iar vibrația simetrică, între 1020 și 1075 cm^{-1} [69]. Banda $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ sim este mai puțin intensă.

Comparînd spectrele *cis* și *trans*-metil-1-dodecenil-eterilor se observă că izomerul *cis* (197) absoarbe la 1260 cm^{-1} , frecvență cu 60 cm^{-1} mai înaltă decît izomerul *trans* (198). Aceeași diferență apare și la stereoizomerii metil-1-decenil-eterului [72].



Vibrațiile de valență $\text{C}=\text{C}$ din eterii α,β -nesaturați produc absorbții mai intense decît cele din alchene. Izomerii *trans* au frecvența $\text{C}=\text{C}$ mai scăzută (1650 cm^{-1}) decît izomerii *cis* (1670 cm^{-1}).

În eterii aromatici, absorbția $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asim are loc la 1250 cm^{-1} , iar cea simetrică, la $1020-1040\text{ cm}^{-1}$ [73]. Benzile au poziții relativ constante și în moleculele de eteri mai complicate.

1. *Grupa* $\text{O}-\text{CH}_3$. Metil-eterii, care conțin grupa $-\text{OCH}_3$, au o absorbție intensă la 1110 cm^{-1} [72]. În afară de aceasta, grupa metoxil se caracterizează și prin frecvențele grupei CH_3 . Frecvența vibrației de valență simetrice ($\nu\text{CH}_3\text{sim}$) scade la $2815-2832\text{ cm}^{-1}$, cînd grupa $-\text{OCH}_3$ este legată de un rest alifatic [74, 75] și la 2850 cm^{-1} în compușii aromatici [73]. Vibrația asimetrică are o frecvență de $2970-2990\text{ cm}^{-1}$, necaracteristică (la aceeași frecvență absoarbe și grupa etoxil, $-\text{OC}_2\text{H}_5$).

2. *Grupa* $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Vibrația de schelet a grupei *terț*-butil din hidrocarburi produce o absorbție la $720-770\text{ cm}^{-1}$; în $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, frecvența crește la $820-920\text{ cm}^{-1}$, datorită vecinătății atomului de oxigen electronegativ [76].

c. **Eteri ciclici.** În eterii ciclici, vibrațiile legăturii $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ nu se manifestă distinct ca în eterii aciclici; ele sînt strîns cuplate cu ale celorlalți atomi din ciclu astfel încît sînt considerate mai curînd ca vibrații ale întregului inel. În regiunea corespunzătoare a spectrelor de absorbție, aspectul este, așadar, dependent de mărimea ciclului [77].

1. *Eteri ciclici cu inel de trei atomi (epoxizi).* Pentru primul termen al acestei serii, etilenoxidul, s-a efectuat o analiză vibrațională completă [78]. Frecvențele fundamentale și tipurile de vibrație sînt redată în tabela III.95. Propilenoxidul a fost de asemenea analizat [80].

Frecvența vibrației de valență $\text{C}-\text{H}$ din epoxizi este comparabilă cu a legăturii $\text{C}-\text{H}$ din inelul ciclopropanic; ea apare la peste 3000 cm^{-1} și este caracteristică sistemului tensionat de trei atomi. În funcție de gradul de substituție al inelului epoxidic, frecvențele sînt cuprinse între 3000 și 3060 cm^{-1} . Banda se deplasează spre frecvențe mai mici pe măsură ce gradul de substituție al inelului crește. Vibrația legăturii $\text{C}-\text{H}$ terțiar din epoxizii cu catene liniare (199) sau din compușii ciclici netensionați cu inel de șase atomi (200) are frecvența de 3000 cm^{-1} [81]. În epoxizii cicloalchenelor cu inel de cinci

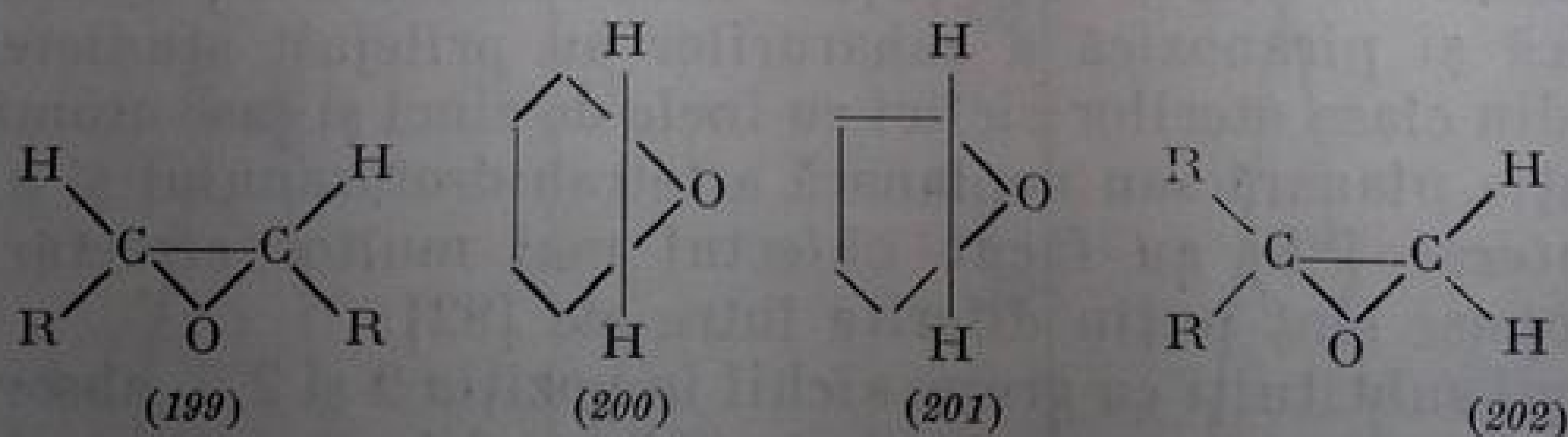
atomi (201), frecvența crește la 3030—3040 cm^{-1} . În sisteme biciclice cu punte, frecvențele corespund mărimii inelului cicloalcanic de care este fixat inelul

Tabela III.95

Frecvențe și atribuții în etilenoxid [79]

Atribuția vibrației	Specia	Frecvențe cm^{-1}	Tipul vibrației
ν_1	A_1	3005	C-H valență (ν_{CH})
ν_{13}	A_2	3063	
ν_6	B_1	3019	
ν_{10}	B_2	3079	
ν_2	A_1	1490	CH_2 forfecare (δCH_2)
ν_7	B_1	1470	
ν_3	A_1	1120	CH_2 legănare în afara planului ($\delta \text{CH}_2 w$)
ν_8	B_1	1153	
ν_{14}	A_2	1345	CH_2 legănare în afara planului ($\delta \text{CH}_2 t$)
ν_{11}	B_2	1143	
ν_{15}	A_2	807	CH_2 legănare în plan ($\gamma \text{CH}_2 r$)
ν_{12}	B_2	821	
ν_4	A_1	1266	Inel (pulsatie)
ν_5	A_1	877	Deformație de inel
ν_9	B_1	892	

epoxidic. Inelul epoxidic de la marginea catenei, care conține grupa CH_2 (202), produce absorbții cu frecvența cea mai înaltă, și anume de 3040—3050 cm^{-1} , corespunzătoare frecvenței din ciclopropan [74].



Epoxizii substituiți prezintă trei benzi intense, caracteristice, la 750—1280 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor de inel; ele sînt grupate în trei regiuni: 750—875 cm^{-1} (12μ), 810—950 cm^{-1} (11μ) și 1230—1280 cm^{-1} (8μ) [82—85] (tabela III.96).

Tabela III.96

Frecvențe caracteristice în regiunea 750—1250 cm^{-1} în epoxizi [85]

Epoxidul	Frecvența, cm^{-1}		
Trisubstituit	1235—1279	810—950	805—875
Disubstituit	1235—1280	810—950	775—875
Monosubstituit	1235—1280	810—950	750—770

Frecvențele caracteristice pentru câțiva epoxizi cu structuri caracteristice sînt redade în tabela III.97.

Tabela III.97

Frecvențe caracteristice în epoxizi [85]

Epoxidul	Frecvența, cm^{-1}		
2,3-Epoxi-2,2,4-trimetil-pentan	1266	811	751
1,2-Epoxi-2,2,4-trimetil-pentan	1253	881	792
Epoxi-ciclohexan	1263	891	812
1,2-Epoxi-octan	1253	919	834

Banda de la $1230\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ (8μ) se menține (aproximativ constantă) în toți epoxizii (tabela III.96 și tabela III.97). Frecvența variază însă la absorbția din regiunea $812\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ (11μ).

Banda de la 850 cm^{-1} (12μ) este sensibilă la modificări structurale. Pentru această absorbție s-au stabilit următoarele limite, în funcție de substituție [85]:

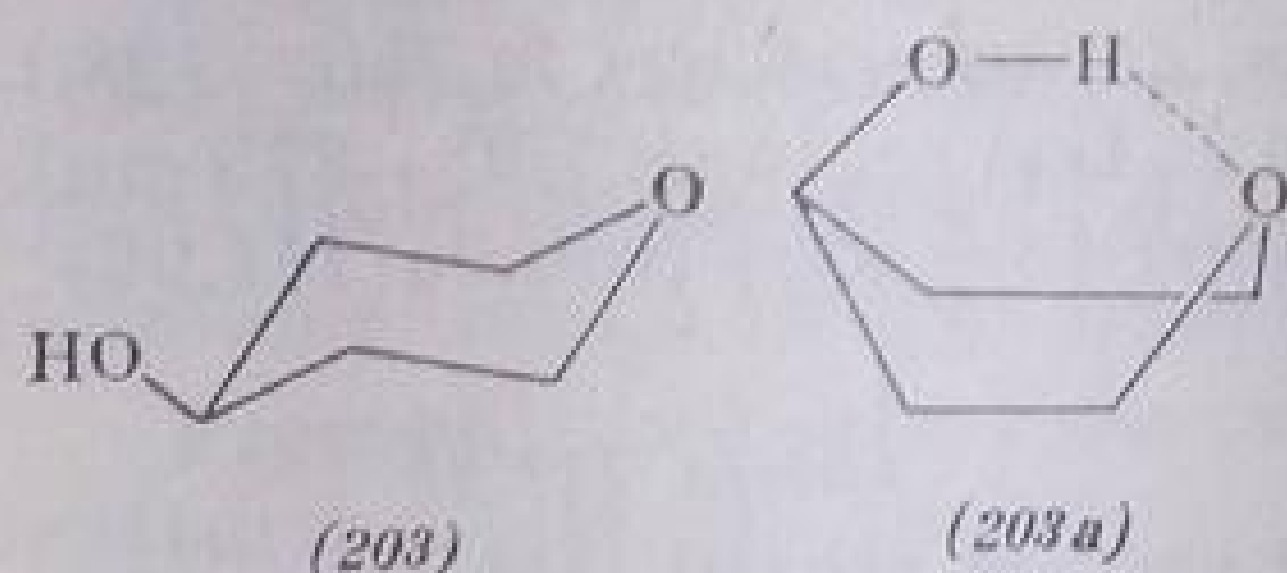
Compuși trisubstituiți	$750\text{--}771\text{ cm}^{-1}$
„ disubstituiți	$775\text{--}847\text{ cm}^{-1}$
„ monosubstituiți	$806\text{--}877\text{ cm}^{-1}$

2. *Eteri ciclici cu inel de patru atomi.* Prin analogie cu alți eteri ciclici, banda intensă pe care o prezintă la $970\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ a fost atribuită vibrației de inel [77, 86]. Uneori, banda apare ca dublet cu o componentă intensă la $970\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ și una mai slabă la $940\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ [87]. În unii compuși, acest dublet este însoțit și de o bandă la aproximativ 900 cm^{-1} , cu poziție variabilă [77, 78]. Sînt, de asemenea, caracteristice absorbțiile grupelor CH_2 sau CH_3 din compușii substituiți. Banda vibrației de deformare δCH_2w apare la $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (1250 cm^{-1} , în trimetilen-oxid) [77].

3. *Eteri ciclici cu inel de cinci și șase atomi.* Cercetările privitoare la structura furanozică și piranozică a zaharurilor au prilejuit studierea detaliată a compușilor din clasa eterilor ciclici cu inele de cinci și șase atomi [78].

Conformația planară sau neplanară a tetrahidrofuranului și a tetrahidrofuranului deuterat [88] au făcut obiectul mai multor cercetări [89–91]; atribuțiile propuse sînt puțin diferite între ele [92].

În compușii substituiți cu grupe alchil în poziția 2 și 2,5, absorbția are loc la 1075 cm^{-1} [77, 93]; frecvența scade la 960 cm^{-1} în inelul tetrahidrofuranic



rigidizat prin condensare cu alt inel. 3-Alchil-tetrahidrofuranii au fost de asemenea studiați [94]. La eteri ciclici cu inel de șase atomi (tetrahidropirani) s-a efectuat analiza modurilor de vibrație și s-au făcut atribuții pentru conformația scaun a inelului [89]. În hidroxi-eteri cu inel de șase atomi poate să

apară o legătură de hidrogen între oxigenul din inel și grupa hidroxil. Frecvența νOH a folosit la stabilirea conformației unor tetrahidropirani și 1,3-dioxanoli [95]. Frecvențele νOH observate sînt redade în tabela III.98.

Absența benzii νOH asociat intramolecular din 1,4-tetrahidropiranol (fig. III.76) constituie un argument pentru conformația scaun (203) a moleculei.

Formarea unei punți de hidrogen ar fi posibilă numai într-o conformație baie (203 a) care, după cum se știe, este nefavorizată din punct de vedere termodinamic, rezultă că, în acest caz, energia furnizată de formarea unei legături

Tabela III.98

Freevențe νOH (cm^{-1}) în tetrahidropiranol și dioxanol [95]

Compusul	νOH liber	νOH asociat
1,4-Tetrahidropiranol (203)	3620	—
1,3-Tetrahidropiranol (204, 205)	3620	3604
1,3-Dioxan-5-ol (206, 207)	3635	3594

de hidrogen nu este suficientă pentru trecerea moleculei din forma scaun în forma baie.

La 1,3-tetrahidropiranol apar absorbții de OH neasociat și OH asociat intramolecular. Prin analogie cu ciclohexanolul, ar fi de așteptat ca grupa OH să ocupe poziția ecuatorială (204); această grupă nu poate forma însă legătură de hidrogen intramoleculară decât într-o poziție axială (205). Intensitatea celor două benzi arată că există un echilibru în care formele scaun cu OH ecuatorial și OH axial se află în proporție de circa 1:1. Rezultă de aici că energia legăturii de hidrogen este suficientă pentru a menține hidroxilul în poziție

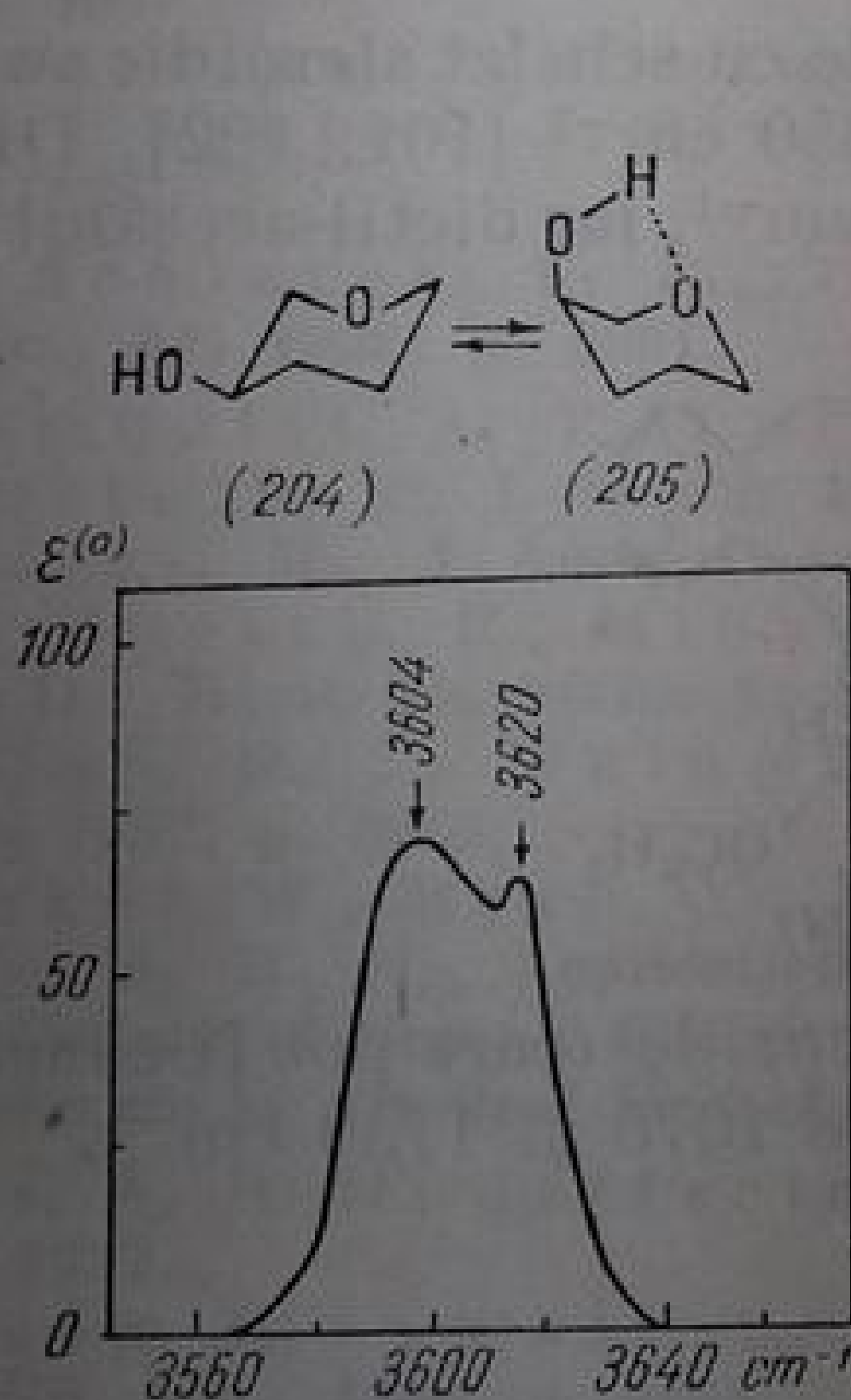


Fig. III. 76. Spectrul infraroșu al 1,3-tetrahidropiranolului în regiunea vibrației de valență O—H.

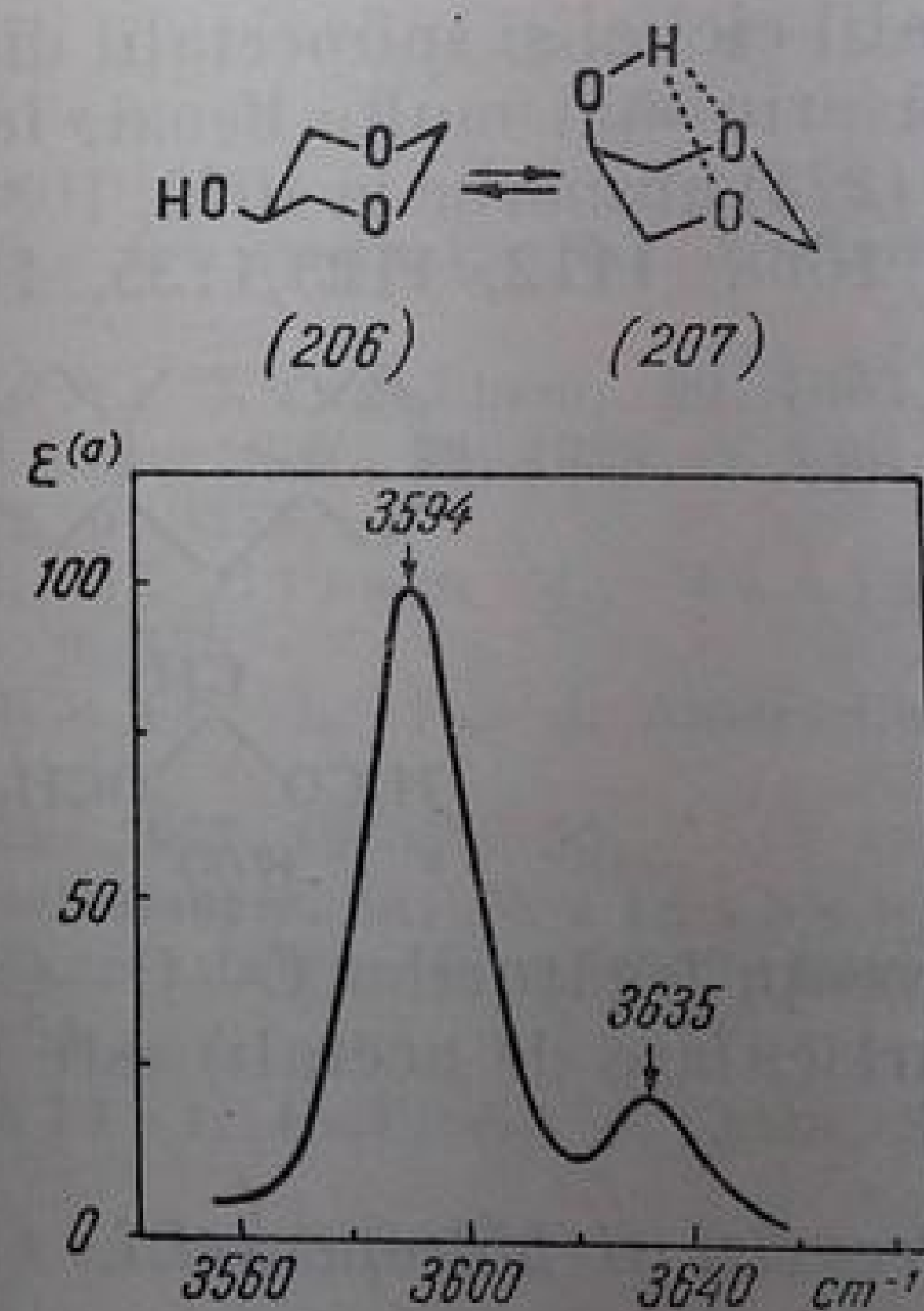
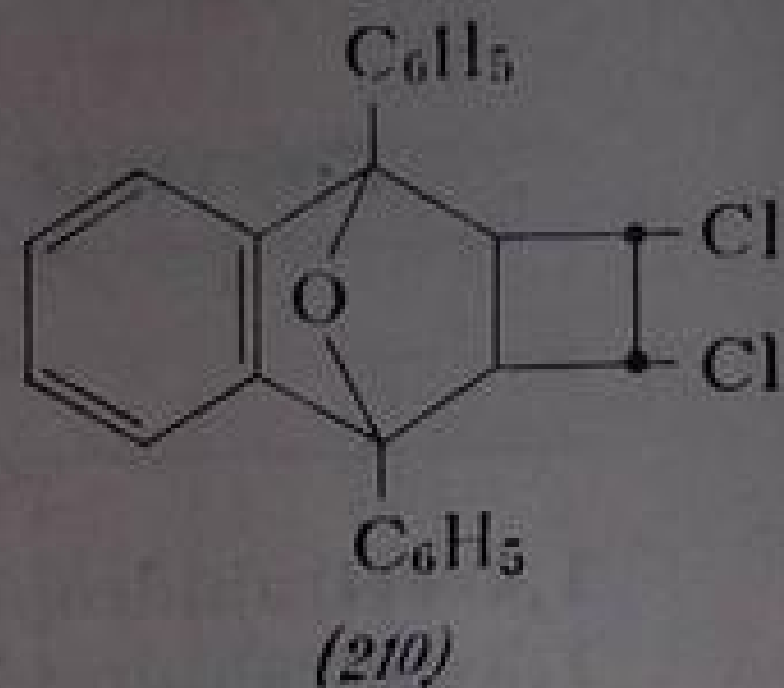
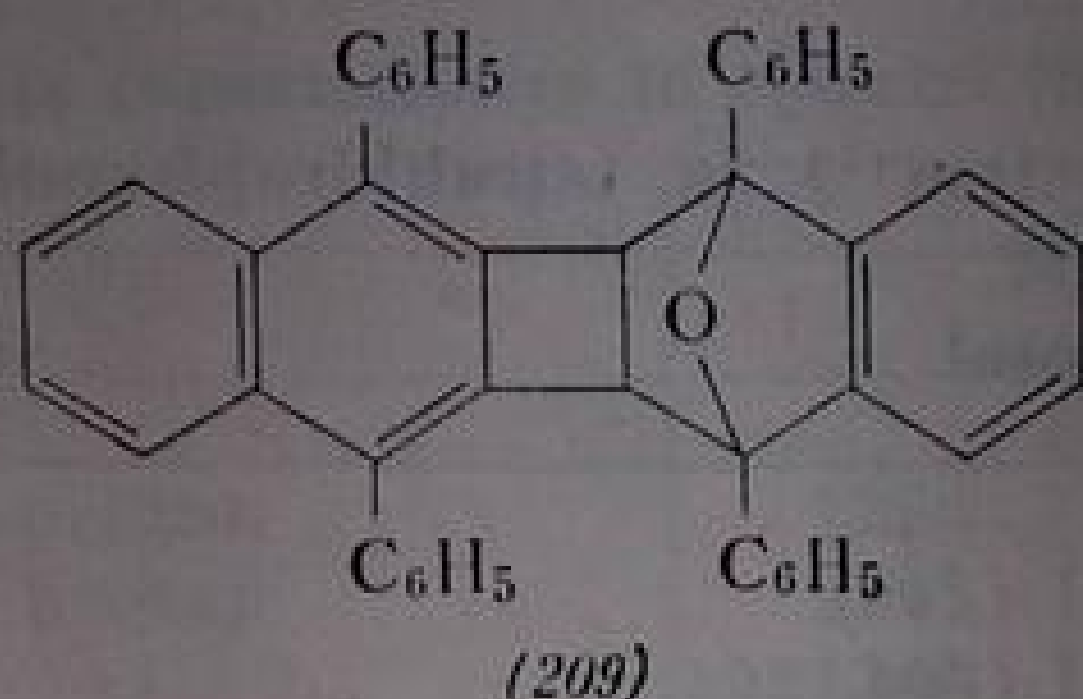
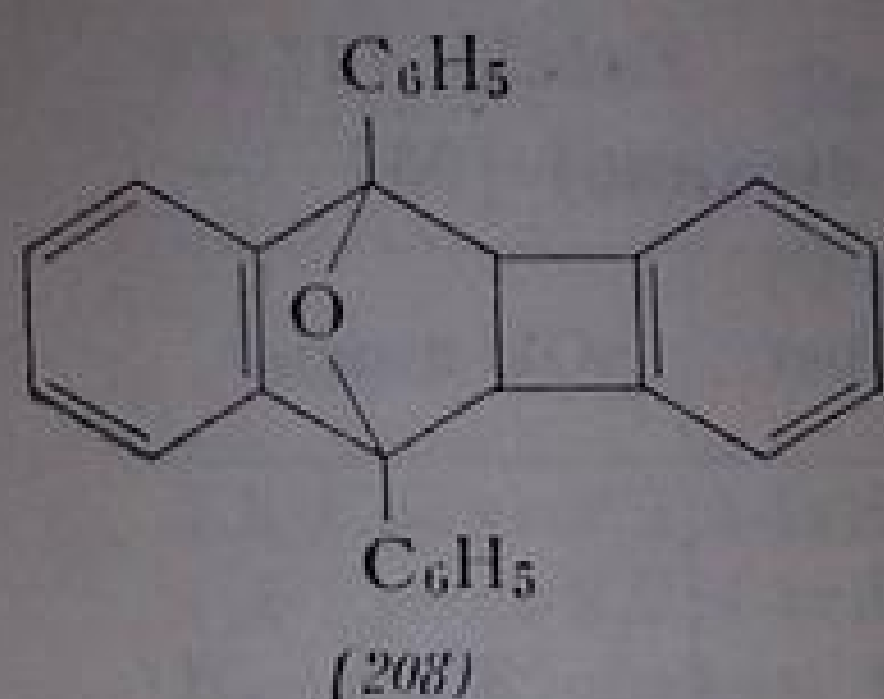


Fig. III. 77. Spectrul infraroșu al 5-hidroxi-1,3-dioxanului în regiunea vibrațiilor de valență O—H.

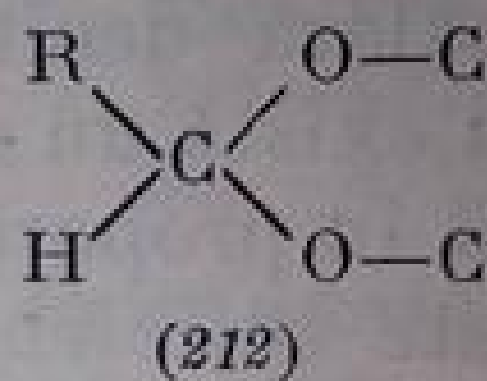
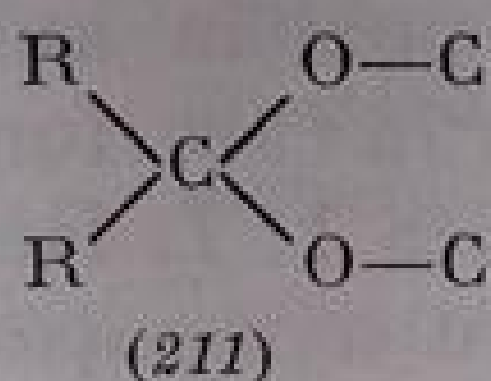
axială. În 1,3-dioxan-5-ol predomină forma scaun cu OH axial (207) (fig. III.77 [95]).

d. *Compuși cu punți oxidice.* În sistemele policiclice cu punți oxidice, frecvența legăturii C—O—C apare la 990—1020 cm^{-1} .

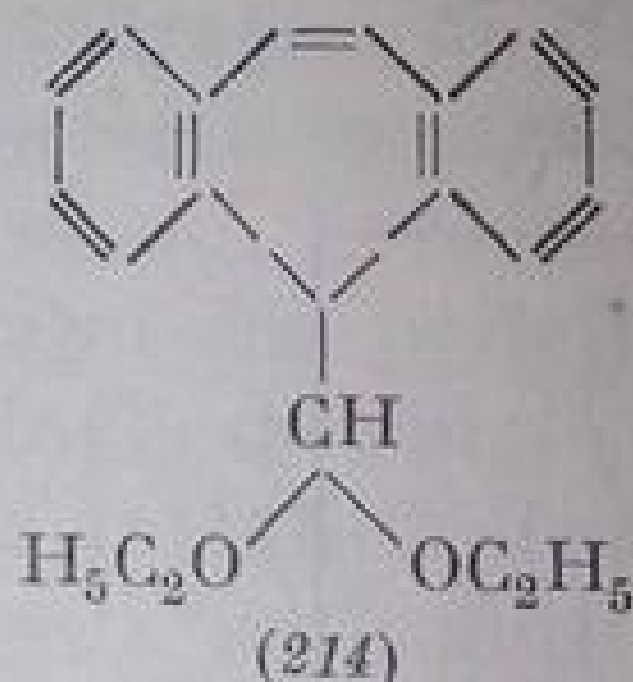
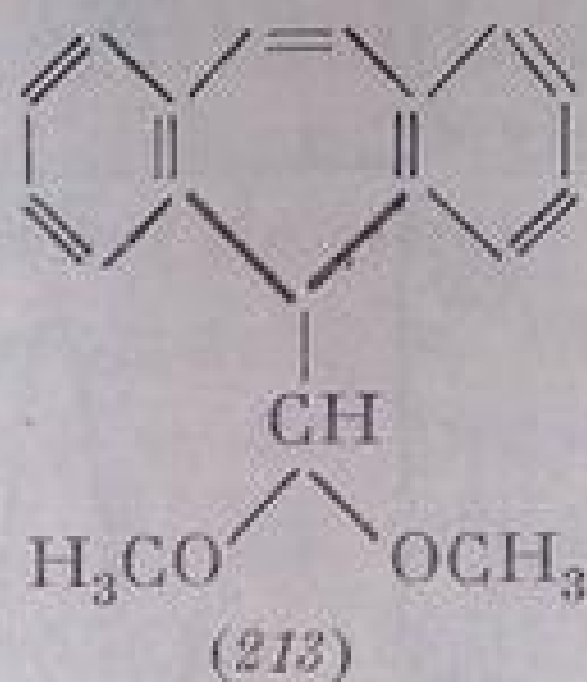
Într-o serie de compuși policiclici rezultați prin condensarea difenil-benzofuranului, redați mai jos, absorbția C—O—C apare la 1020 cm^{-1} (208) [96], $990\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ (209) [97] și 1010 cm^{-1} (210).



a. *Cetali și acetali*. Spectrele infraroșii ale cetalilor și acetalilor, care sînt eteri cu două grupe alcoxi legate de același atom de carbon, prezintă un număr de 4—5 benzi, între 1040 și 1200 cm^{-1} [98—100]. Într-o serie de cetali simpli apar patru benzi, la $1158\text{—}1190$, $1124\text{—}1143$, $1063\text{—}1098$ și $1038\text{—}1056\text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor cuplate ale legăturilor C—O—C (211). Acetalii (212) au o bandă în plus la $1105\text{—}1116\text{ cm}^{-1}$:



Cetali ciclici și spirocetali din sapogeninele cu schelet steroidic se caracterizează prin mai multe benzi, între 650 și 1350 cm^{-1} [101, 102]. Dimetil-acetalul (213) absoarbe la 1070 , 1088 , 1112 , 1125 cm^{-1} , iar dietil-acetalul (214), la 1042 , 1068 , 1112 , 1123 , 1135 , 1168 cm^{-1} .



Frecvența legăturilor C—O—C în metil-glucozide (care pot fi considerate cazuri particulare de acetali) este cuprinsă între 1070 și 1150 cm^{-1} .

b. *Peroxizi și hidroperoxizi*

Acești compuși nu au benzi caracteristice în infraroșu, deoarece legăturile O—O iau parte la vibrațiile de ansamblu ale scheletului molecular și sînt susceptibile la orice schimbări (substituții) care influențează mișcările acestui schelet.

În încercările de atribuire [103, 104] se consideră că o bandă slabă în regiunea $820\text{—}890\text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrației legăturii —O—O— în hidroperoxizi; această bandă se găsește la aproximativ 1000 cm^{-1} în peroxizi.

Absorbția νOH din hidroperoxizi (3450 cm^{-1}) nu prezintă diferențe de aspect sau intensitate față de alcooli.

BIBLIOGRAFIE

1. Bellamy, L. J., **The Infrared Spectra of Complex Molecules**, Londra, Methuen Co, 1959, p. 95 și lit. citată.
2. Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1948**, p. 328.
3. Randall, H. M., Fuson, O., Fowler, R. G., Dangel, J. R., **Infrared Determination of Organic Structure**, New York, van Nostrand, 1949.
4. Fox, J. J., Martin, A. E., Proc. Roy. Soc., Londra, **A 162**, 1937, p. 419.
5. Jones, R. N., Sandorfy, C., **The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure**, in Weissberger, A., **Technique of Organic Chemistry**, Interscience, Londra, 1956, vol. IX, p. 417 și lit. citată.
6. Anet, F. A. L., Bavin, P. M. G., Can. J. Chem., **34**, 1956, p. 1756.
7. Brown, T. L., Rogers, M. T., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 577.
- 7a. Glatz, A., Nenițescu, C. D., nepublicat.
8. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [5], p. 421.
9. Ens, A., Murray, F. E., Can. J. Chem., **35**, 1957, p. 170.
- 9a. Pineau, P., Teză de doctorat, Facultatea de Științe a Universității din Bordeaux, 1961.
- 9b. Néel, J., Pineau, P., Quivoron, C., J. Chim. Phys., **1965** p. 37.
- 9c. Villepin, J. de, Saumagne, P., Josien, M. L., Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **259**, 1964, p. 365.
- 9d. Josien, M. L., J. Chim. Phys., **1964**, p. 245.
- 9e. Pierrier-Datin, A., Saumagne, P., Josien, M. L., Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **259**, 1964 p. 1825.
- 9f. Rey-Lafon, M., Lascombe, J., Josien, M. L., Ann. Chim., **8**, 1963 p. 493.
- 9g. Laurasan, J., Pineau, P., Josien M. L., Ann. Chim., **9**, 1964, p. 213.
- 9h. Dos Santos, J., Pineau, P., Josien, M. L., J. Chim. Phys., **1965**, p. 628.
10. von Schleyer, P. R., Trifan, D. S., Baeskai, R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6691.
11. Blomquist, A. T., Lalancette, E. A., J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 2331.
12. Winstein, S., Lucas, H. J., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1939, p. 836.
13. Tamers, M., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 3375.
14. Ciorănescu, E., Mihai, A., Mihai, G., Elian, M., Nenițescu, C. D., Revue Roumaine de Chimie **10**, 1965, p. 175.
15. Trifan, D. S., Weinmann, J. L., Kuhn, L. P., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 6566.
16. Hückel, W., Riad, Y., Liebigs Ann. Chem., **637**, 1960, p. 33.
17. Cole, A. R. H., **Applications of Infrared Spectroscopy**. În: Weissberger, A., **Technique of Organic Chemistry**, Vol. XI, Londra, Interscience, 1963, **Elucidation of Structure by Physical Methods**, partea I, p. 154.
18. Cole, A. R. H., Jefferies, R. R., Müller, G. T. A., J. Chem. Soc., **1959**, p. 1222.
19. Allsop, I. L., Cole, A. R. H., White, D. E., Willix, R. L. S., J. Chem. Soc., **1956**, p. 4868.
20. Cole, A. R. H., Müller, G. T. A., Thornton, D. W., Willix, R. L. S., J. Chem. Soc., **1959**, p. 1218.
21. Hückel, W., Mässner, F., Liebigs Ann. Chem., **637**, 1960, p. 68.
22. Weniger, W., Phys. Rev., **31**, 1910, p. 388, v. citat [24].
23. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [5], p. 431 u.
24. Bellamy, L. J., citat [1], p. 108.
25. Tuot, M., Lecomte, J., Bull. Soc. Chim. France (5), **10**, 1943, p. 542.
26. Lecomte, J., **Le Rayonnement infrarouge**, Paris, Gauthier-Villars, 1949, p. 446.
27. Zeiss, H. H., Tsutsui, M., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 897.
28. Cole, A. R. H., Jones, R. N., Dobriner, K., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5571.

29. Fürst, A., Kuhn, H. H., Scotoni, R., Gunthard, H. H., *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1952, p. 951.
30. Rosenkranz, H., Zablow, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 903.
31. Winstein, S., Holmes, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5562.
32. Eliel, E. L., Ro, S. R., *Chemistry and Industry*, **1956**, p. 251; *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5995; Eliel, E., Lukach, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5986.
33. Pickering, R. A., Price, C. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 4931.
34. Cope, A. C., Gleason, R. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 1928.
35. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. II, New Jersey, van Nostrand, Princeton, 1960, p. 334.
36. Plyler, E. K., *J. Research Nat. Bur. Standards*, **48**, 1952, p. 281 citat după [23].
37. Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 2492.
38. Badger, R. M., *J. Chem. Phys.*, **8**, 1940, p. 288.
39. Lord, R. C., Merrifield, R. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 166.
40. Eliel, E. L., *Stereochemistry of Carbon Compounds*, New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1962.
41. Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 5950.
42. von Schleyer, P. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 1368.
43. von Schleyer, P. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 6691.
44. Kuhn, L. P., von Schleyer, P. R., Baittenger jr. W. F., Eber-son, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1964, p. 650.
45. Beckett, C. W., Pitzer, K. S., Spitzer, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1948, p. 2488.
46. Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 4323.
47. Cole, A. R. H., Jefferies, P. R., *J. Chem. Soc.*, **1956**, p. 4391.
48. Ali, Md. E., Owen, L. N., *J. Chem. Soc.*, **1958**, p. 1066.
49. Ali, Md. E., Owen, L. N., *J. Chem. Soc.*, **1958**, p. 2119.
50. Hückel, W., Kraus, W., *Chem. Ber.*, **95**, 1962, p. 233.
51. Granger, R., Nan, P. F. G., Français, Cl., *Bull. Soc. Chim. France*, **1962**, p. 498.
52. Fox, J. J., Martin, A. E., *Proc. Roy. Soc., Londra*, **A 175**, 1941, p. 208.
53. Ingraham, L. L., Corse, J., Bailey, G. F., Stitt, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 2297.
54. Hunsberger, I. M., Ketcham, R., Gutowsky, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 2839.
55. Goddu, R. F., *Anal. Chem.*, **30**, 1958, p. 2009;
Goddu, R. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 4533.
56. Puttnam, N. A., *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 5100.
57. Ingold, K. U., *Can. J. Chem.*, **40**, 1960, p. 111.
58. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 473.
59. Friedel, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 2881.
60. Coggeshall, N. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1947, p. 1620.
61. Sears, W. C., Kitchen, L. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949 p. 4110
62. Coggeshall, N. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 2836.
63. Coggeshall, N. D., Saier, E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5414.
64. Ingold, K. U., Taylor, D. R., *Can. J. Chem.*, **39**, 1961, p. 471, 481.
65. Pauling, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1936, p. 94; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 3598.
66. Brown, J., Eilington, G., Smith, M. M., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1593.
67. Jones, R. N., Sandorfy, G., citat [5], p. 434.
68. Bellamy, L. J., citat [1], p. 116.
69. Meakins, G. D., *J. Chem. Soc.*, **1953**, p. 4170.
70. Herzberg, G., citat [35], p. 353.
71. Lecomte, J., *Spectres dans l'infrarouge*. În: Grignard, V., *Traité de Chimie Organique*, Paris, Masson et Co., vol. II. 1936, p. 238.
72. Warner, H. R., Lands, W. E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963, p. 60.

73. Briggs, L. H., Colebrook, L. D., Fales, H. M., Widman, W. C., *Anal. Chem.*, **29**, 1957, p. 904.
74. Henbest, H. B., Meakins, G. D., Nicholls, B., Taylor, K. J., *J. Chem. Soc.*, **1957**, p. 1462.
75. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Bauer, W. H., *Anal. Chem.*, **32**, 1960, p. 217.
76. Ory, H. A., *Anal. Chem.*, **32**, 1960, p. 509.
77. Barrow, G. M., Seales, S., *J. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1175.
78. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., *Infrared Spectra*, in Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York, Academic Press, 1963, p. 176.
79. Lord, R. C., Nolin, B., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, p. 656.
80. Tobin, M. C., *Spectrochim. Acta* **16**, 1960, p. 1108.
81. Cole, A. R. H., citat [17], p. 111.
82. Patterson, W. A., *Anal. Chem.*, **26**, 1954, p. 823.
83. Shreve, O. D., Heether, M. R., Knight, H. B., Swern, D., *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 277.
84. Field, J. E., Cole, J. O., Woodford, D. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1298.
85. Bomstein, J., *Anal. Chem.*, **30**, 1958, p. 544.
86. Henbest, H. B., Millward, B. B., *J. Chem. Soc.*, **1960**, p. 3575.
87. Campbell, T. W., *J. Org. Chem.*, **22**, 1957, p. 1029.
88. Palm, A., Bissell, E. R., *Spectrochim. Acta* **16**, 1960, p. 459.
89. Baggett, N., Barker, S. A., Foster, A. B., Moore, R. H., Whiffen, D. H., *J. Chem. Soc.*, **1960**, p. 4565.
90. Tschamler, H., Voetter, H., *Monatsh. Chem.*, **83**, 1952, p. 302.
91. Stewart, J. E., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1960, p. 1165.
92. Katritzky, A. R., citat [78], p. 183.
93. Kyrycos, G., Menapace, H. R., Boord, C. E., *Anal. Chem.*, **31**, 1959, p. 222.
94. Quilico, A., Piozzi, F., Pavan, M., *Tetrahedron*, **1**, 1957, p. 177.
95. Barker, S. A., Brimacombe, J. S., Foster, A. B., Whiffen, D. H., Zweifel, G., *Tetrahedron*, **7**, 1959, p. 10.
96. Nenitzescu, C. D., Avram, M., Dinulescu, I. G., Mateescu, Gh., *Liebigs Ann. Chem.*, **635**, 1962, p. 79.
97. Avram, M., Mateescu, Gh., Dinu, D., Dinulescu, I. G., Nenitzescu, C. D., *St. și Cerc. chim.*, **9**, 1961, p. 435.
98. Bergman, E. D., Pinchas, S., *Rec. trav. Chim.*, **71**, 1952, p. 161.
99. Tschamler, H., Leutner, R., *Monatsh. Chem.*, **83**, 1952, p. 1502.
100. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [5], p. 441.
101. Jones, R. N., Katzenellenbogen, E., Dobriner, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 158.
102. Eddy, C. R., Wall, M. E., Scott, M. K., *Anal. Chem.*, **25**, 1953, p. 266.
103. Bellamy, L. J., citat [1], p. 120.
104. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [5], p. 443.

CAPITOLUL 4

COMBINAȚII ORGANICE ALE SULFULUI

Studiul spectroscopic al compușilor cu sulf a făcut obiectul unui număr mare de lucrări [1]. Frecvențele de grup și unele corelații stabilite sînt însă mai puțin satisfăcătoare decît la alte clase de compuși organici.

Benzile legăturii S—H au intensitate slabă, dar datorită poziției lor sînt ușor de identificat. Vibrațiile legăturii S=O provoacă absorbții intense

caracteristice a căror frecvență variază cu starea de oxidare a atomului de sulf, cum și cu natura substituenților. De exemplu se deosebesc ușor grupele SO, SO₂, SO₃. Substituenții nu dau loc la modificări suficient de pronunțate pentru a se putea stabili corelații precise. Pe baza comparării grupei S=O cu C=O s-au obținut indicații utile pentru stabilirea factorilor care influențează valoarea constantei de forță în cele două cazuri.

Legăturile simple C—S sau S—S produc absorbții slabe, cu frecvențe variabile, care au valoare redusă pentru determinări de structură moleculară.

a. Tioalcooli, tiofenoli și tioacizi

a. **Legătura S—H.** Legătura S—H, caracteristică mercaptanilor și tiofenolilor, a fost identificată încă din primele lucrări de spectroscopie în infraroșu [2—4]. Se atribuie acestei vibrații o absorbție în regiunea 2550—2600 cm⁻¹ [1,3]. Poziția benzii în această regiune depinde de natura radicalului de care este legată grupa S—H.

Alchil-mercaptanii absorb aproape de limita superioară a regiunii; tiofenolii, la mijloc, iar tioacizii au frecvența cea mai joasă. Intensitatea benzilor este slabă (aproximativ o zecime în comparație cu a vibrațiilor OH) [5]. Între alchil-mercaptani nu s-au observat asociații prin legături de hidrogen [6,7]. Frecvența nu variază la trecerea de la gaz la lichid sau soluție [3]. Asocierea grupei SH din mercaptani cu atomi de N,S,O nu duce la deplasări mai mari de 10—20 cm⁻¹ [8]. Tiofenolii formează asociații cu piridina, picolina sau cu sulfoxizii; în aceste cazuri, frecvența scade sensibil [9, 10].

În tabela III.99 se prezintă frecvențele benzilor de asociere ν SH și ν OH, cum și deplasarea $\Delta\nu$ la amestecurile de tiofenol și fenol cu diferiți sulfoxizi.

Tabela III.99

Frecvențe (cm⁻¹) ν SH și ν OH în amestecuri de sulfoxizi cu tiofenoli sau fenoli

Sulfoxidul	+ Tiofenol		+ Fenol	
	ν SH	$\Delta\nu$	ν OH	$\Delta\nu$
Dietil-sulfoxid	2488	97	3235	385
Etil-fenil-sulfoxid	2515	70	3285	335
Difenil-sulfoxid	2537	48	3320	300

Se observă că tiofenolul în dialchil-sulfoxizi prezintă deplasări de aproximativ 100 cm⁻¹. În fenil-alchil-sulfoxizi, $\Delta\nu$ scade la 70 cm⁻¹, iar la diaril-sulfoxizi, la 48 cm⁻¹. Asocierea puternică a sulfoxizilor, în comparație cu grupa carbonil din cetone, nu poate fi explicată numai pe baza polarității mai mari a legăturii S=O [1]. Acidul tioacetic nu este asociat și valoarea frecvenței ν SH, în stare de vapori, lichid sau soluție este aceeași. Acidul ditioacetic este, în schimb, asociat; frecvența ν SH scade cu 80 cm⁻¹ la trecerea de la vapori la lichid [11]. Grupa SH produce asocieri puternice cu legăturile P=S, C=S; deplasările ating valori de 140 cm⁻¹ [12].

Intensitatea absorbției SH nu este mare și, uneori, în soluții diluate este dificil de identificat. În compușii care conțin și grupe COOH, banda este acoperită de absorbția carboxilului din această regiune.

Studiul izomeriei conformaționale a stabilit că etan-ditiolul, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, în stare solidă, are conformație *trans*; în soluție apare un echilibru între conformația *anti* și *sin* intercalată, ca și la diclor-etan. În di-(alchil-tio)-etan, pe măsură ce se mărește volumul grupei alchil, predomină forma *anti* [13].

b. **Legătura C—S.** Benzile legăturilor C—S apar la $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$; sînt însă slabe și au poziții variabile [14]. În compușii aromatici, identificarea este mai dificilă din cauza absorbțiilor vibrațiilor de deformare CH în afara planului ale inelului aromatic care apar în această regiune [7]. Metil-mercaptanul absoarbe la 705 cm^{-1} , iar etil-mercaptanul, la 660 cm^{-1} . La termenii superiori, atribuțiile sînt nesigure și pot servi numai comparativ în aceeași serie omologă de compuși cu sulf.

Pe baza comparării spectrelor infraroșii și Raman ale unui număr mare de tioalcooli, tioeteri și disulfuri s-a propus o clasificare a absorbțiilor după natura radicalului alchil legat de sulf. Frecvența scade la trecerea de la mercaptani la tioeteri și disulfuri [7]. La mercaptani, frecvența scade în ordinea alchil primar, secundar și terțiar și abaterile de la valorile menționate nu depășesc 10 cm^{-1} la un număr mare de compuși:

		cm^{-1}
Alchil primar	$\text{CH}_3\text{—S—}$	685—705
	$\text{RCH}_2\text{—S—}$	630—660
Alchil secundar	$\text{R}_2\text{CH—S—}$	600—630
Alchil terțiar	$\text{R}_3\text{C—S—}$	570—600

Derivații ciclohexanului nu se încadrează în această clasificare.

În compușii nesaturați cu dubla legătură în α , β - față de legăturile C—S, frecvența scade cu aproximativ 60 cm^{-1} și se remarcă o creștere a intensității benzii.

c. **Legătura S—S.** Legătura S—S este reprezentată în infraroșu de o absorbție slabă (este intensă în Raman) [14]. În disulfurile de alchil, $\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$ sau $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—S—CH}_3$, acestei legături i se atribuie o bandă slabă la $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ [1], iar în diciticlohexil-derivat, la 510 cm^{-1} [7]. În disulfuri aromatice, banda de asemenea slabă, apare la $430\text{--}490\text{ cm}^{-1}$ [15]. Aceste absorbții sînt lipsite de valoare analitică.

b. Tiocetone. Tioamide

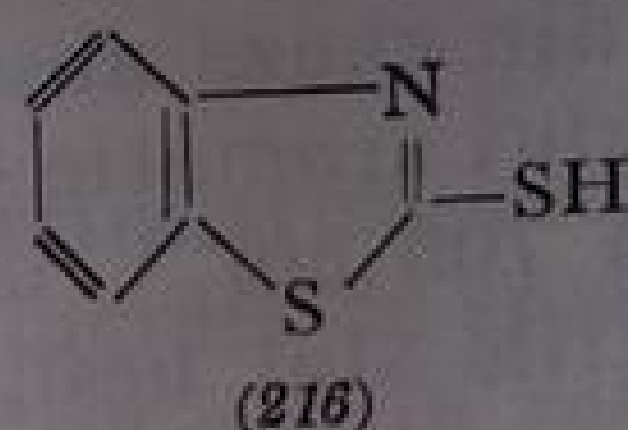
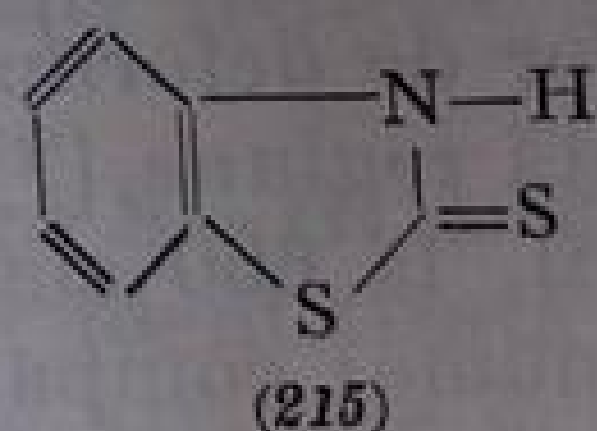
Legătura C=S din tiocetone nu poate fi identificată cu aceeași ușurință ca legătura C=O din cetone.

În dialchil-tiocetonele simple nu s-au putut identifica benzile corespunzătoare vibrațiilor C=S [7]. Acest fapt este explicabil prin ușurința cu care tiocetonele se polimerizează trecînd în trimeri [16].

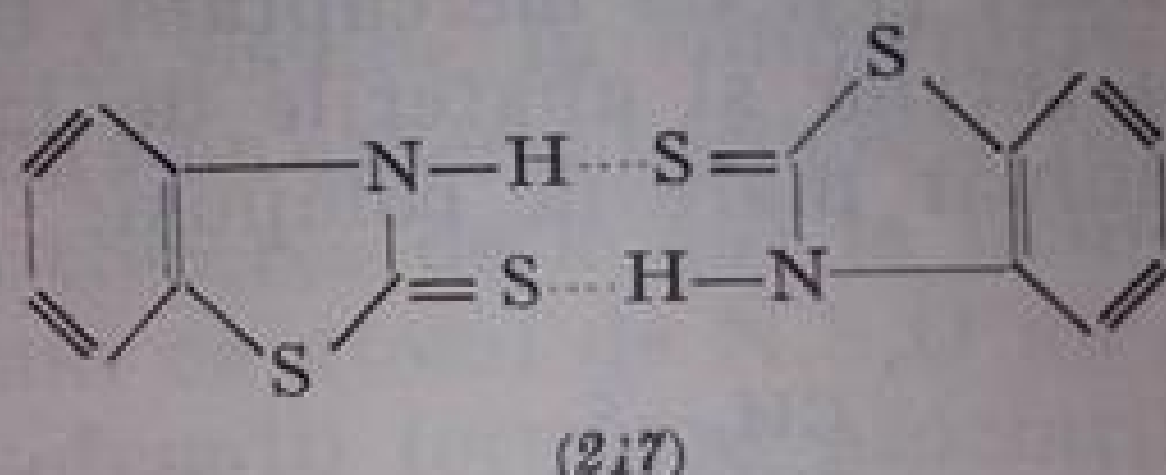
În tiobenzofenonă, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CS—C}_6\text{H}_5$, în care reactivitatea grupei C=S este slabă, legătura C=S a formei monomer dă loc unei absorbții la 1667 cm^{-1} [1].

La tioamide, banda $C=S$ apare între 1000 și 1400 cm^{-1} , în funcție de structură [1]. Tioacetamida $CH_3-CS-NH_2$ absoarbe la 1310 cm^{-1} , iar tio-caprolactama, la 1117 cm^{-1} . Frecvența scăzută sugerează contribuția mare a structurii polare $N^+=C-\bar{S}$. Acestei structuri i s-a atribuit și o bandă la 1480 cm^{-1} [17]. Unii autori au atribuit vibrației $C-N$ o bandă la 1300 cm^{-1} , care implică un caracter pronunțat de dublă legătură $C=N$ și deci o frecvență joasă pentru $C-S$.

Tautomeria tion-tiolică din tioamide a fost demonstrată chimic prin izolarea N-alchil și S-alchil-derivaților [18].



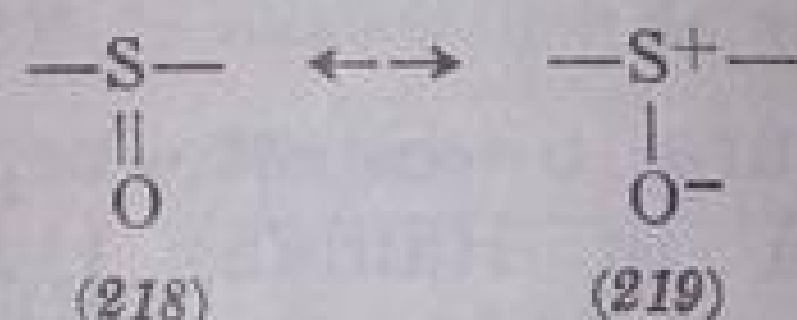
În spectrele infraroșii nu există dovezi pentru structurile (215) și (216), deoarece nu apar absorbții NH (215) sau SH (216). Faptul a fost explicat prin stabilirea unor legături de hidrogen între grupele SH și NH care determină o asociație dimeră (217) [1,19].



c. Sulfoxizi

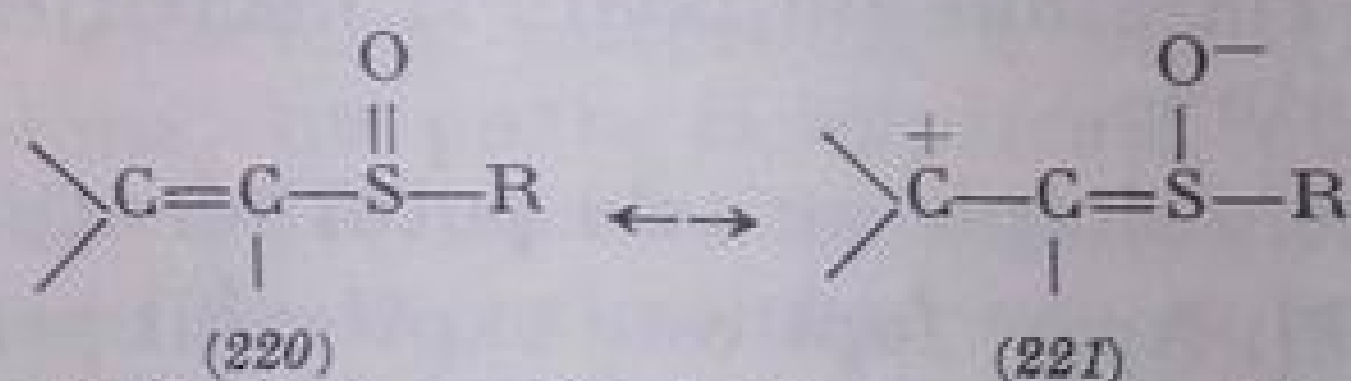
Sulfoxizii reprezintă o stare intermediară de oxidare între tioeteri, $R-S-R$, și sulfone, $R-SO_2-R$.

Structura electronică a legăturii sulf-oxigen din sulfoxizi poate fi reprezentată prin structurile limită (218) și (219) [20].



Structura (218) cu dubla legătură $S=O$ este favorizată de substituenții atrăgători de electroni [20,21]. Frecvența vibrației de valență $S-O$ este direct dependentă de electronegativitatea substituentului legat de grupa $S-O$.

S-a demonstrat că legătura $C-S$ din diaril-sulfoxizi este mai scurtă cu $0,06\text{ Å}$ decât în dialchil-sulfoxizi, ceea ce implică un caracter slab de dublă legătură, explicat prin rezonanța între structurile (220) și (221).



În dizolvanți inerti (CCl_4), sulfoxizii au o bandă intensă la $1050 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ [19]. Prin comparație cu frecvența fundamentală din monoxidul de sulf (1124 cm^{-1}) [22], banda corespunde fără îndoială vibrației de valență a legăturii

$S=O$. Frecvența este deosebit de constantă în sulfoxizii în care R este un rest alchil, cicloalchil, aril și alil (tabela III.100) [15,19,23].

La trecerea de la starea solidă la lichid sau soluții diluate în dizolvant inert deplasările sînt de aproximativ $10-20\text{ cm}^{-1}$ [1,24].

Tabela III.100

Frecvențe (cm^{-1}) $\nu S=O$ în sulfoxizi [15, 19, 22]

Sulfoxidul	Soluție în CCl_4	Solid	Lichid
Dimetil-sulfoxid	1055		
Diizobutil-sulfoxid	1040	1019	
Ciclohexil-metil-sulfoxid	1055		1040
Fenil-metil-sulfoxid	1055	1035	1042
Difenil-sulfoxid	1055	1035	1044
Dialil-sulfoxid	1047		1047
Metil-metalil-sulfoxid	1061		1061

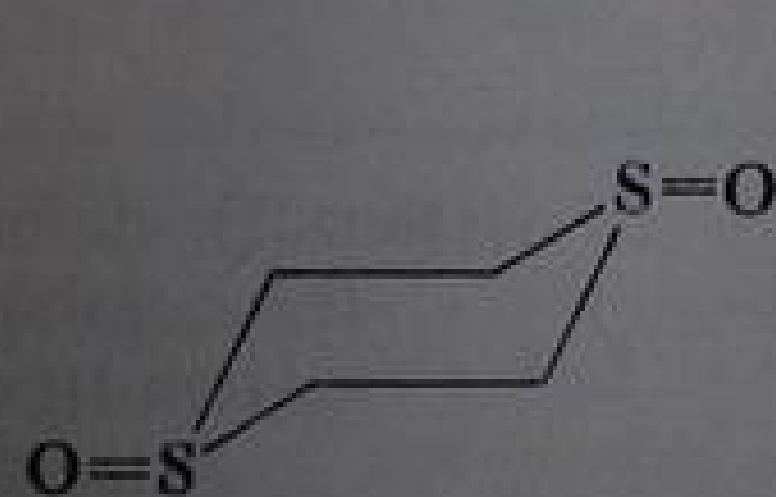
Deplasări mai mari, spre frecvențe mai joase, au loc în dizolvanți donori de protoni, ca de exemplu, tiofenoli sau chiar CHCl_3 care se asociază cu legătura polară $S=O$ [1,23].

La sulfoxizi, spre deosebire de compușii carbonilici, nesaturarea în pozițiile α, β sau prezența unui inel aromatic în vecinătatea grupei $S=O$ nu provoacă o scădere a frecvenței. Aceasta se datorește faptului că în dispunerea geometrică a grupelor legate de sulf, substituentul nu se află în același plan cu $S=O$, ca în compușii cu grupa $C=O$ și deci nu are loc o conjugare normală cu electronii π . Din spectrele ultraviolete [25] și din măsurări de intensitate în infraroșu [26] rezultă totuși o oarecare conjugare.

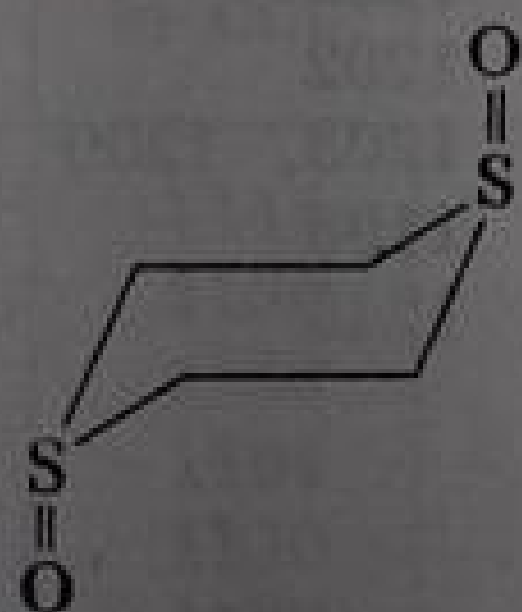
În sulfoxizii ciclici cu inel de șase atomi, prin analogie cu forma scaun a ciclohexanului, se poate face o distincție între conformațiile axiale și cele ecuatoriale (222)—(224).

În 1,4-ditian-1,4-dioxid, frecvența vibrației $\nu S=O$ cu orientare ecuatorială este mai înaltă decît a legăturii cu orientare axială (v. legăturile *e* și *a* din ciclohexanoli).

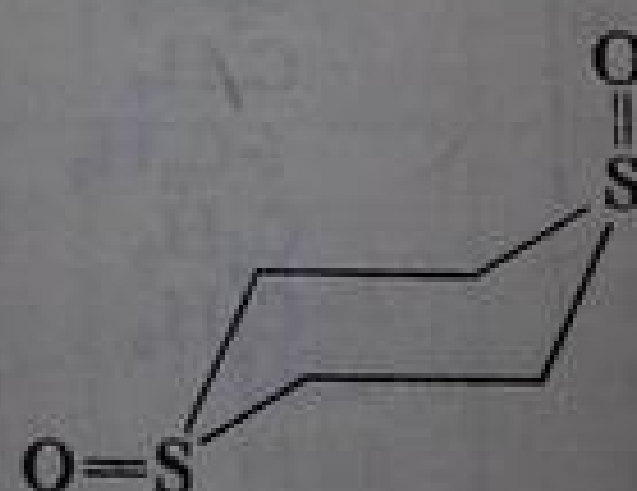
Se admite pentru α -1,4-ditian-1,4-dioxid o configurație diaxială (223) cu frecvența de 1020 cm^{-1} ; grupa $S=O$ ecuatorială absoarbe la $1032-1047\text{ cm}^{-1}$. Se admite pentru forma β a acestui compus conformația *e, a* (224) [27].



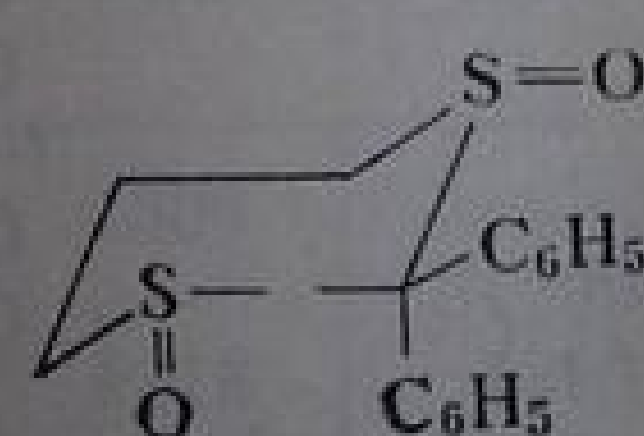
trans (*e, e*)
(222)



trans (*a, a*)
(223)



cis (*e, a*)
(224)



(225)

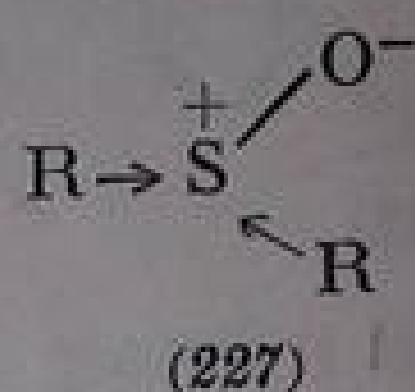
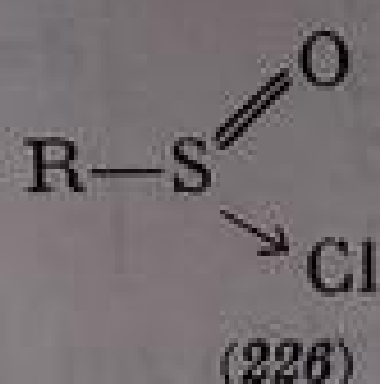
2,2-Difenil-1,3-ditian-1,3-dioxidul (225) are frecvența $S=O$ ecuatorială la 1085 cm^{-1} , iar cea axială, la 1060 cm^{-1} [28].

d. *Acizii sulfinici și derivați*

Acizii sulfinici, $R-SO-OH$, prezintă o bandă intensă la 1090 cm^{-1} [29].

a. **Esterii acizilor sulfinici.** În esterii $R-SO-OR'$, frecvența crește față de cea din acidul sulfinic liber. În acești compuși absorbția de la 1130 cm^{-1} se atribuie grupei $S=O$.

b. **Clorurile acizilor sulfinici** $R-SO-Cl$. Prin legarea unui atom de clor, electronegativ, la atomul de sulf frecvența crește față de acizi cu circa 60 cm^{-1} ajungând la 1150 cm^{-1} [29]. Efectul $-I$ al clorului rezultă din compararea cu sulfoxizii (1050 cm^{-1}), în care $R'=alchil$ (efect $+I$). În cloruri, structura (226) are o contribuție mărită față de structura dipolară (227) din sulfoxizi.



c. **Ionul de sulfinat.** Ionul RSO_2^- prezintă două benzi, la 1020 și 980 cm^{-1} [29]. Micșorarea frecvenței și dedublarea benzii în anionul acidului sulfinic față de acidul liber poate fi atribuită unei conjugări interne (prin analogie cu ionul carboxilat COO^-).

e. *Derivații acidului sulfuros.*

a. **Esterii acidului sulfuros** (sulfiții). Acești esteri conțin grupa $S=O$ legată de doi atomi de oxigen (cu efect $-I$), ceea ce determină o creștere a frecvenței față de derivații acidului sulfinic.

1. *Sulfiții de alchil.* Primul termen al seriei, dimetil-sulfitul, are frecvența puțin mai înaltă, și anume de 1213 cm^{-1} (după alți autori [31] 1220 cm^{-1}) față de absorbția obișnuită a grupei $S=O$ de $1200 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ [30].

Tabela III. 101

Frecvențe $\nu S=O$ în sulfiți $RO-SO-OR'$ [30]

R	R'	$\nu S=O$ (în CCl_4), cm^{-1}
CH_3	CH_3	1213, 1208 (1220, 1205) ¹
C_2H_5	C_2H_5	1205
CH_3	C_2H_5	1205
C_3H_7	C_3H_7	1202
<i>i</i> - C_3H_7	<i>i</i> - C_3H_7	1203, 1200
C_4H_9	C_4H_9	1198
C_6H_5	C_6H_5	1245

¹ După [31]

În $C_6H_5-O-SO-O-C_6H_5$ grupa fenil mărește frecvența $S=O$ la 1245 cm^{-1} (tabela III.101).

2. *Sulfiții ciclici.* Sulfiții ciclici (ditiolanii) absorb între 1210 și 1220 cm^{-1} [28,30]. Nu s-au observat diferențe mai mari de câțiva cm^{-1} între sulfiții cu inel de 5, 6 și 7 atomi. Sînt însă unele indicații că 1,3-disulfiții cu inel de cinci

atomi au frecvența cu puțin mai înaltă decât ceilalți sulfiți ciclici [27,32].

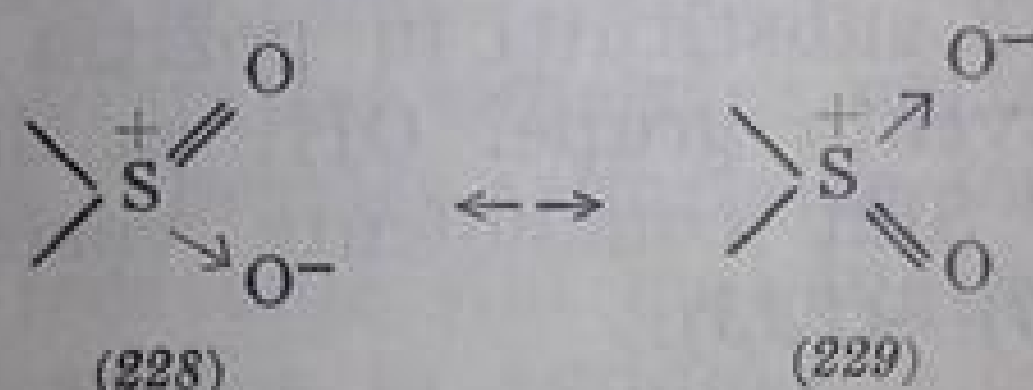
Faptul că frecvența $S=O$ nu este modificată la micșorarea inelului arată că în aceste sisteme tensiunea se repartizează în alte legături din inel și unghiul $>S=O$ rămîne, practic, neschimbat [1].

b. Halogenurile acidului sulfuros. Clorura de tionil, care conține doi atomi de clor legați de grupa $S=O$, are frecvența la 1231 cm^{-1} [30]. În fluorura de tionil, SOF_2 , atomul de fluor, mai electronegativ, întărește structura cu legătură dublă $S=O$ și frecvența crește la 1320 cm^{-1} [30,33].

f. Sulfone

Sulfonele conțin grupa SO_2 legată de doi radicali hidrocarbonați.

Grupa sulfonil $-SO_2-$, mult discutată, are o structură electronică intermediară între reprezentările (228) și (229) [34].



Grupa SO_2 (comparată cu bioxidul de sulf) [35,36] prezintă două benzi intense, corespunzătoare modurilor de vibrație simetrică (ν_1) și asimetrică (ν_3) [19,37,37a] (fig. III.78).

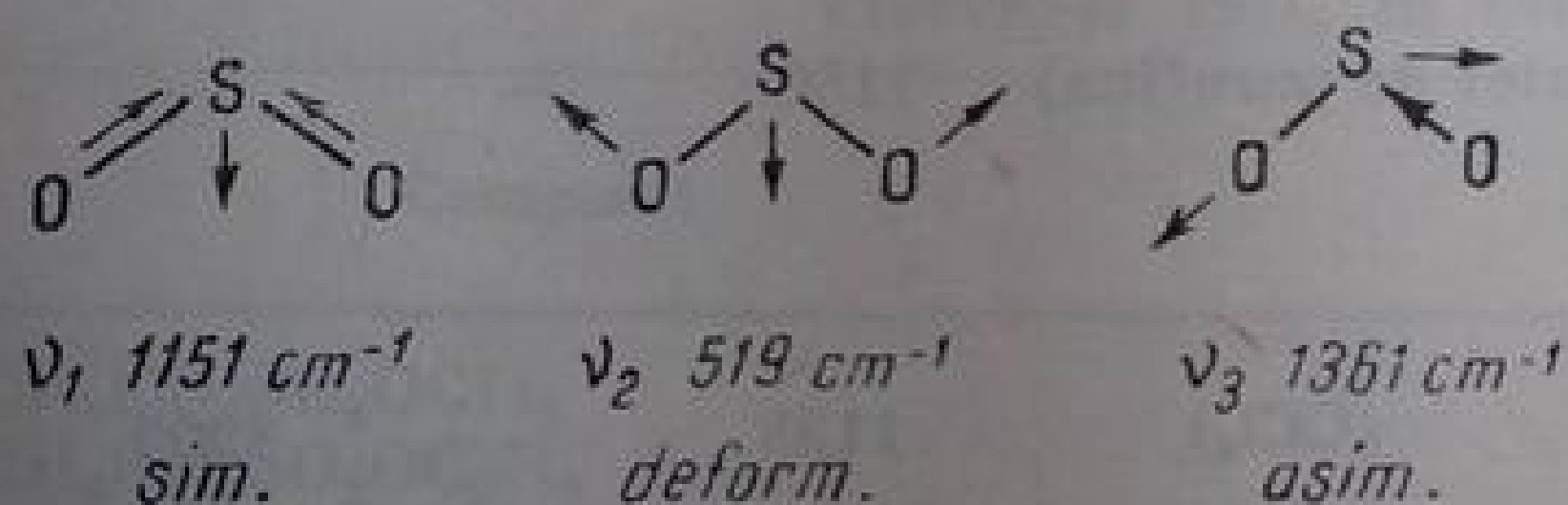


Fig. III. 78. Modurile normale de vibrație ale grupei SO_2 .

Vibrației simetrice i se atribuie o bandă la $1140-1160\text{ cm}^{-1}$, iar celei asimetrice, la $1300-1350\text{ cm}^{-1}$ [37], (tabela III.102). În bioxidul de sulf, cele două vibrații au frecvența de 1151 și 1361 cm^{-1} [36]. S-a stabilit că între $\nu_{SO_2\text{asim}}$ și $\nu_{SO_2\text{sim}}$ există o relație liniară [38,39].

Tabela III.102

Frecvențe ν_{SO_2} (cm^{-1}) în sulfone

Sulfona	ν_{SO_2} sim			ν_{SO_2} asim		
	Soluție în CCl_4	Lichid	Solid	Soluție în CCl_4	Lichid	Solid
Ciclohexil-metil-	1144	1138	—	1321	1309	—
Diciclohexil-	1130	—	1124	1312	—	1299
Fenil-metil-	1160	1155	1150	1334	1318	1293
Difenil-	1164	—	1151	1336	—	1313
Metil-alil-	1130	—	—	1307	—	—
Metil-vinil-	1139	—	—	1312	—	—
Fenil-vinil-	1153	—	—	1325	—	—

În soluție, sulfonele absorb la frecvențe mai înalte (cu $10-20\text{ cm}^{-1}$) decât în stare solidă [19,28].

Astfel, difenil-sulfona are banda vibrației simetrice la 1164 cm^{-1} în tetraclorură de carbon și la 1151 cm^{-1} în stare cristalină; banda vibrației asimetrice apare în CCl_4 la 1336 cm^{-1} , iar în stare solidă, la 1313 cm^{-1} .

La o serie de disulfone ciclice [28], vibrația SO_2 simetrică este de $1133\text{—}1156\text{ cm}^{-1}$ în cloroform și $1129\text{—}1149\text{ cm}^{-1}$ în stare solidă; banda νSO_2 asim apare la $1316\text{—}1353\text{ cm}^{-1}$ în CHCl_3 și la $1285\text{—}1339\text{ cm}^{-1}$ în stare solidă. Diferențele nu depășesc, în acest caz, 10 cm^{-1} .

Disulfonele aromatice au frecvența și intensitatea benzilor puțin mai înalte decât cele alifatice ($1155\text{—}1165\text{ cm}^{-1}$), fapt care a fost atribuit de unii autori [26] unei conjugări între grupa SO_2 și inelul aromatic. Totuși, din alte lucrări nu rezultă acest fapt [19, 40, 41]. Grupa sulfonică influențează în schimb puternic legătura $\text{C}=\text{C}$ [40] (v. mai departe).

În difenil-sulfone substituite cu grupe OH în poziția *orto* față de grupa SO_2 se observă o micșorare a frecvenței de vibrație simetrică a grupei SO_2 , care în compușii substituiți în poziția *para* apare la 1150 cm^{-1} ; de asemenea scade și frecvența grupei OH , ca dovadă a unei asocieri intramoleculare slabe [42]. Sînt concludente variațiile frecvențelor (cm^{-1}) din următorii compuși (230)—(233):

			νSO_2	νOH neasociat	νOH asociat
(230)	<chem>HO-C6H4-SO2-C6H5</chem>	(CH_2Cl_2)	1151	3590	3383
(231)	<chem>H3CO-C6H4-SO2-C6H5</chem>	(ulei de parafină)	1150	—	—
(232)	<chem>Oc1ccccc1-SO2-C6H5</chem>	(CCl_4)	1138	—	3292
(233)	<chem>Oc1ccc(cc1-SO2-C6H5)OC</chem>	(CCl_4)	1130	—	3292

g. Acizi sulfonici și derivați

a. **Halogenurile acizilor sulfonici.** În grupa $-\text{SO}_2\text{X}$, prezența atomului de halogen, electronegativ, provoacă o mărire a frecvenței vibrațiilor SO_2 . În sulfocloruri, vibrația νSO_2 simetrică are frecvențe de $1170 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, iar cea asimetrică, de $1370 \pm 3\text{ cm}^{-1}$. Benzen-sulfoclorura are frecvența vibrației simetrice cu puțin mai înaltă (1185 cm^{-1}), iar a celei simetrice, mai scăzută (1340 cm^{-1}) (tabela III.103).

Frecvența crește în halogenurile acizilor sulfonici α -halogenați [45].

Efectul $-I$ mai puternic al fluorului față de atomul de clor duce la deplasări mai mari, spre frecvențe mai înalte. Astfel, metan-sulfofluorura absoarbe la 1220 și 1449 cm^{-1} [1,45]. Cazul extrem îl prezintă fluorura de sulfură cu νSO_2 asim la 1502 cm^{-1} și νSO_2 sim la 1269 cm^{-1} (v. și halogenurile acizilor carboxilici și ale acidului carbonic).

Tabela III.103

Freevențe νSO_2 în halogenurile acizilor sulfonici

Sulfohalogenuri	νSO_2 , cm^{-1}		Bibliografie
	sim	asim	
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	1175	1372	(43)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	1165	1367	(31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	1185	1340	(37)
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1166	1366	(37)
$\text{ClO}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{Cl}$	1162	1359	(44)
$\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$	1183	1404	(45)
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{J}$	1220	1449	(45)
SO_2Cl_2	1205	1437	(45)
SO_2F_2	1269	1502	(45)

b. **Amidele acizilor sulfonici** $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$. Sulfon-amidele au absorbții intense la $1160\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ și la $1330\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ atribuite, celor două vibrații ale grupei SO_2 . Frecvența vibrației simetrice variază la trecerea de la starea solidă la soluție; frecvența vibrației asimetrice scade cu $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ [1,46]. De remarcat că cele două frecvențe sînt mai înalte decît în sulfone (contrar sensului deplasărilor care au loc în amide).

c. **Esterii acizilor sulfonici** $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}'$. Vibrația νSO_2 simetrică produce o absorbție intensă între 1145 și 1200 cm^{-1} , iar cea asimetrică, între 1330 și 1420 cm^{-1} [31,44,47] (tabela III. 104).

Tabela III.104

Freevențe νSO_2 în esterii acizilor sulfonici

Compusul	νSO_2 , cm^{-1}		Bibliografie
	sim	asim	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_3$	1176	1351, 1370	(31)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	1176	1351, 1370	(31)
$\text{CH}_3\text{OO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_3$	1158	1347	(44)
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$	1170—1192	1350—1375	(47)

d. **Acizii sulfonici și săruri** RSO_3H și RSO_3^- . Există puține lucrări privitoare la spectrele infraroșii ale acizilor sulfonici. Pentru identificare au fost propuse benzile din regiunile: $1150\text{--}1260$, $1010\text{--}1080$ și $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ [48].

În tabela III.105 sînt redată vibrațiile νSO_2 sim și νSO_2 asim pentru o serie de acizi monosulfonici și monosulfonați [49], acizi disulfonici și disulfonați [44].

Tabela III.105

Freevențe νSO_2 în acizi sulfonici și în sulfonați

Compusul sulfonic	νSO_2 , cm^{-1}		Compusul sulfonic	νSO_2 , cm^{-1}	
	sim	asim		sim	asim
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	1059	1190	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	1044	1176
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	1031	1274	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$	1044	1172
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	1053	1195	$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{Na})_2$	1046	1200
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$	1042	1279	$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{K})_2$	1041	1205
$\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$	1042	1183	$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3)_2\text{Ca}$	1050	1190
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	1053	1176	$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$	1037	1190
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	1048	1182			

b. Influența atomului de sulf asupra vibrației legăturilor vecine din radicalul hidrocarbonat

a. Legătura C—H. Vibrațiile de valență ale grupelor CH_3 și CH_2 legate de atomul de sulf nu suferă deplasări de frecvență suficient de mari pentru a putea folosi la identificare. Vibrația de valență asimetrică a grupei CH_3 are frecvența $2960\text{--}2969\text{ cm}^{-1}$; se remarcă sulfatul de etil cu frecvențe de $2970\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$. Frecvența vibrației simetrice este de 2880 cm^{-1} pentru grupa CH_3 și 2861 cm^{-1} pentru CH_2 .

Intensitățile benzilor sînt puțin mai mari față de cele din hidrocarburi. Vibrația de deformare simetrică a grupei CH_3 legată de sulf scade la circa 1320 cm^{-1} deci cu aproximativ 60 cm^{-1} față de frecvența $\text{H}_3\text{C—C}$ din hidrocarburi [1,50—52]. Absorbțiile au loc în CH_3SH la 1335 cm^{-1} , CH_3SCH_3 la 1309 și 1334 cm^{-1} , $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ la 1323 cm^{-1} , în $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ la 1315 cm^{-1} și în $\text{CH}_3\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ la 1316 cm^{-1} . În catene ramificate apar două absorbții, dintre care numai prima este caracteristică [1,52]. În grupa $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$ absorbția are loc la 1365 și 1380 cm^{-1} , iar în $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$, la 1365 și 1390 cm^{-1} .

Vibrațiile de deformare ale grupei CH_2 au loc la frecvențe de 1450 cm^{-1} în compuși cu grupa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$; în majoritatea cazurilor, banda nu se distinge de aceea a vibrației asimetrice a grupei CH_3 . În cazul în care absorbțiile se pot deosebi, se atribuie banda cu frecvență mai joasă vibrației de deformare CH_2 și cea cu frecvență mai înaltă, vibrației de deformare CH_3 asim [1].

Între 900 și 1100 cm^{-1} apar absorbții intense care au fost atribuite altor moduri de vibrație din compușii cu sulf aparținînd diferitelor clase [1,51].

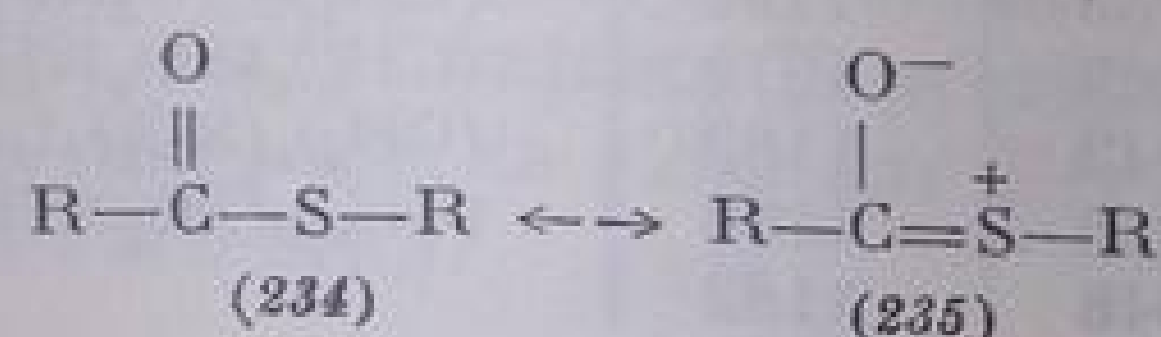
b. Legătura C=C. Absorbția $\nu\text{C}=\text{C}$ are loc la circa 1580 cm^{-1} , deci la o frecvență apreciabil mai joasă decît cea obișnuită chiar și pentru dubbele legături conjugate [1]. Nu sînt date suficiente pentru a se afirma că este un fenomen general.

Frecvența $=\text{C—H}$ de deformare pare să nu fie influențată de atomul de sulf.

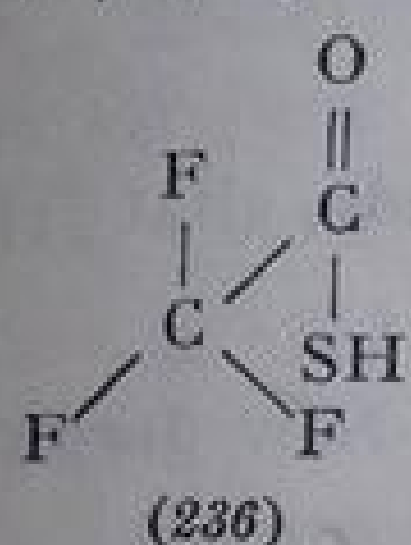
c. Legătura C=N. Legătura $\text{C}=\text{N}$, atașată de atomul de sulf prin atomul de carbon, a fost cercetată la o serie de compuși fără conjugare internă [53]. În tiooxime, absorbția apare la 1620 cm^{-1} , mult mai scăzută decît în oxime ($1640\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$).

Compușii cu legătura $\text{C}=\text{N}$ conjugată absorb la frecvențe mai joase și vecinătatea unui atom de sulf scade frecvența și mai mult. După unii autori [53], interacțiunea între atomul de sulf și electronii π din grupa $\text{C}=\text{N}$ este mai mare decît în cazul atomilor de oxigen sau de azot.

d. Legătura C=O. Cele mai interesante efecte de interacțiune apar la grupa carbonil. Tiol-esterii, R—CO—SR , au frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ la $1680 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Frecvența joasă față de esterii carboxilici arată o contribuție apreciabilă a structurii (235):



Același efect se observă de asemenea și la acidul tioacetic $\text{CH}_3\text{—CO—SH}$, cum și la tiolactone. Este interesant de remarcat că, în acest sistem, nesaturarea α, β și prezența unor atomi cu efect $-I$ ($-\text{CF}_3$) nu provoacă modificări ale



frecvenței C=O , spre deosebire de acizii și derivații acizilor carboxilici [54, 55]. În acest caz se admite că tendința de creștere a frecvenței datorită conformației *s-cis* (cu F alături de O) este anihilată de interacțiunea dintre atomul de fluor și cel de sulf care, prin pozitivarea atomului de sulf, micsorează ordinul legăturii C=O (236).

BIBLIOGRAFIE

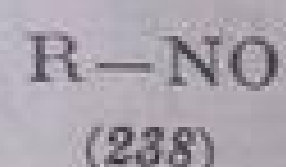
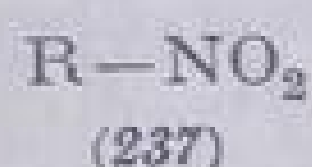
1. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Organic Sulfur Compounds*. În: Kharash, N., *Organic Sulfur Compounds*, Pergamon Press, 1961, p. 47.
2. Bell, F. K., *Chem. Ber.*, **60**, 1927, p. 1749; *Chem. Ber.*, **61**, 1928, p. 1918.
3. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen, Co., 1959, p. 351.
4. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*. În: Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, Londra, Interscience, 1956, p. 546.
5. Brown, T. H., *Chem. Revs.*, **58**, 1958, p. 681.
6. Sanders, R. H., Murry, M. J., Cleveland, F. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1230.
7. Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, p. 429.
8. Josien, M. L., Dizabo, P., Saumagne, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, p. 423.
9. Gardy, W., Stanford, S. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 497.
10. Wagner, A., Becker, H. J., Kottenhan, K. G., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1708.
11. Mecke, R., Spiesecke, H., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1110.
12. Allen, G., Colgouch, R. O., *J. Chem. Soc.*, **1957**, p. 3912.
13. Welty, D., Whitaker, D., *J. Chem. Soc.*, **1962**, p. 4372.
14. Trotter, J. F., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, **1946**, p. 481.
15. Clymerman, J., Willis, J. B., *J. Chem. Soc.*, **1951**, p. 1332.
16. Nenitzescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 720.
17. Elmore, D. T., *J. Chem. Soc.*, **1958**, p. 3489.
18. Ainsworth, C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 4475.
19. Bernard, D., Fabian, J., Koch, H. P., *J. Chem. Soc.*, **1949**, p. 2442.
20. Szmant, H. H., *Chemistry of the Sulfoxide Group*, în citat [1], p. 154.
21. Abrahams, S. C., *Quart. Rev.*, **10**, 1956, p. 422.
22. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York, van Nostrand, Princeton, 1959, vol. I. p. 573.
23. Allerhand, A., von Schleyer, P. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963, p. 371.
24. Bellamy, L. J., Conduit, C. P., Pace, R. J., Williams, R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1959, p. 1677.
25. Leandri, G., Mangini, A., Passerini, R., *J. Chem. Soc.*, **1957**, p. 1386.
26. Rogers, M. T., Barrow, G. M., Bordwell, F. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 1790.
27. de la Mare, P. B. D., Millen, D. J., Tillett, J. G., Watson, D., *J. Chem. Soc.*, **1963**, p. 1619.
28. Otting, W., Neugebauer, F. A., *Chem. Ber.*, **95**, 1962, p. 540.

29. Detoni, S., Hadži, D., J. Chem. Soc., **1955**, p. 1363.
30. Szmant, H., Emerson, W., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 454.
31. Simon, A., Kriegsmann, H., Dutz, H., Chem. Ber., **89**, 1956, p. 2390.
32. de la Mare, P. B. D., Klyne, W., Miller, J. D., Prichard, J., Watson, D., J. Chem. Soc., **1956**, p. 1813.
33. Bellamy, L. J., citat [3], p. 358.
34. Strating, J., **The Sulfonyl Group and its Effects in Organic Compounds**, citat [1], p. 146.
35. Bellamy, L. J., citat [1], p. 7.
36. Herzberg, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure**, Vol. II. New Jersey, van Nostrand, Princeton, 1960, p. 285.
37. Schreiber, K. C., Anal. Chem., **21**, 1949, p. 1168.
- 37 a. Bircă - Gălățeanu, D., Chiriță, C., Demetresco, C., Mavrodin, A. I., Revue Roumaine de Chimie, **10**, 1969, p. 83.
38. Bellamy, L. J., citat [3], p. 361.
39. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., **1957**, p. 863.
40. Price, C. C., Gilles, R. G., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 4750.
41. Price, C. C., Morita, H., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4747.
42. Amstutz, E. D., Hunsberger, J. M., Chessick, J. J., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1220.
43. Ham, N. S., Hambly, A. N., Austral. J. Chem., **6**, 1953, p. 33.
44. Geisseler, G., Kuschmiers, R., Chem. Ber., **91**, 1958, p. 1181.
45. Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., J. Chem. Soc., **1955**, p. 2901.
46. Clymermann - Craig, B., Willis, R. J., J. Chem. Soc., **1955**, p. 669.
47. Tipson, R. S., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1354.
48. Bellamy, L. J., citat [3], p. 364.
49. Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., J. Chem. Soc., **1954**, p. 4228.
50. Pozefsky, A., Coggeshall, N. D., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1611.
51. Scott, D. W., McCullough, J. P., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3554.
52. Sheppard, N., Trans. Faraday Soc., **51**, 1955, p. 1465.
53. Barltrop, J. A., Morgan, K. T., J. Chem. Soc., **1957**, p. 3072.
54. Bellamy, L. J., Rogasch, P. E., J. Chem. Soc., **1960**, p. 2218.
55. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., **1957**, p. 4294.

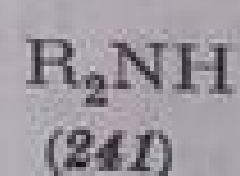
CAPITOLUL 5

COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI

Combinațiile organice ale azotului pot fi considerate ca derivați formali ai compuşilor anorganici ai acestui element. Astfel nitro-derivații (237) și nitrozo-derivații (238) rezultă prin înlocuirea grupei hidroxil din acidul azotic, respectiv din acidul azotos cu un radical organic iar derivații hidroxilaminei (239) se obțin prin înlocuirea cu radicali a unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din acest compus.



În același mod, din amoniac rezultă aminele primare (240), secundare (241) și terțiare (242):

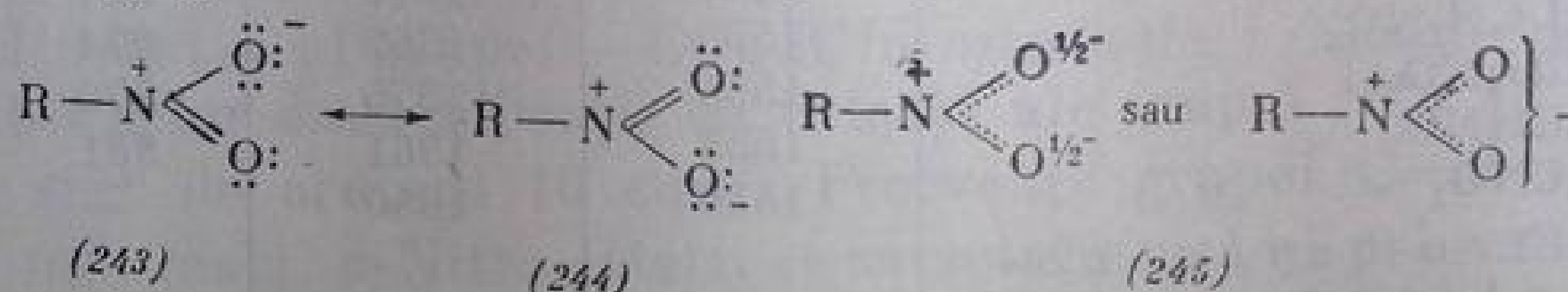


Unele combinații, ale căror grupe funcționale conțin doi atomi de azot, derivă formal de la hidrazină, H_2N-NH_2 , în timp ce altele (de exemplu azo-derivații) nu corespund unor combinații de bază anorganice.

Descrierea spectrelor infraroșii ale combinațiilor organice ale azotului se va face în ordinea clasificării menționate [1].

A. NITRO-DERIVAȚI

Structura grupei funcționale a nitro-derivaților a fost stabilită prin măsurări de distanțe interatomice (difracție electronică și raze X), care au arătat că cei doi atomi de oxigen sînt egal depărtați de azot ($1,22 \text{ \AA}$), și prin măsurări de dipolmoment (egal cu zero în *p*-dinitro-benzen), din care rezultă că perechea de electroni π a acestei grupe este egal repartizată între cele două legături N—O prin conjugare izovalentă. Repartiția uniformă a electronilor π în



grupa NO_2 poate fi deci reprezentată prin formula (245), expresie a situației intermediare dintre (243) și (244) [1].

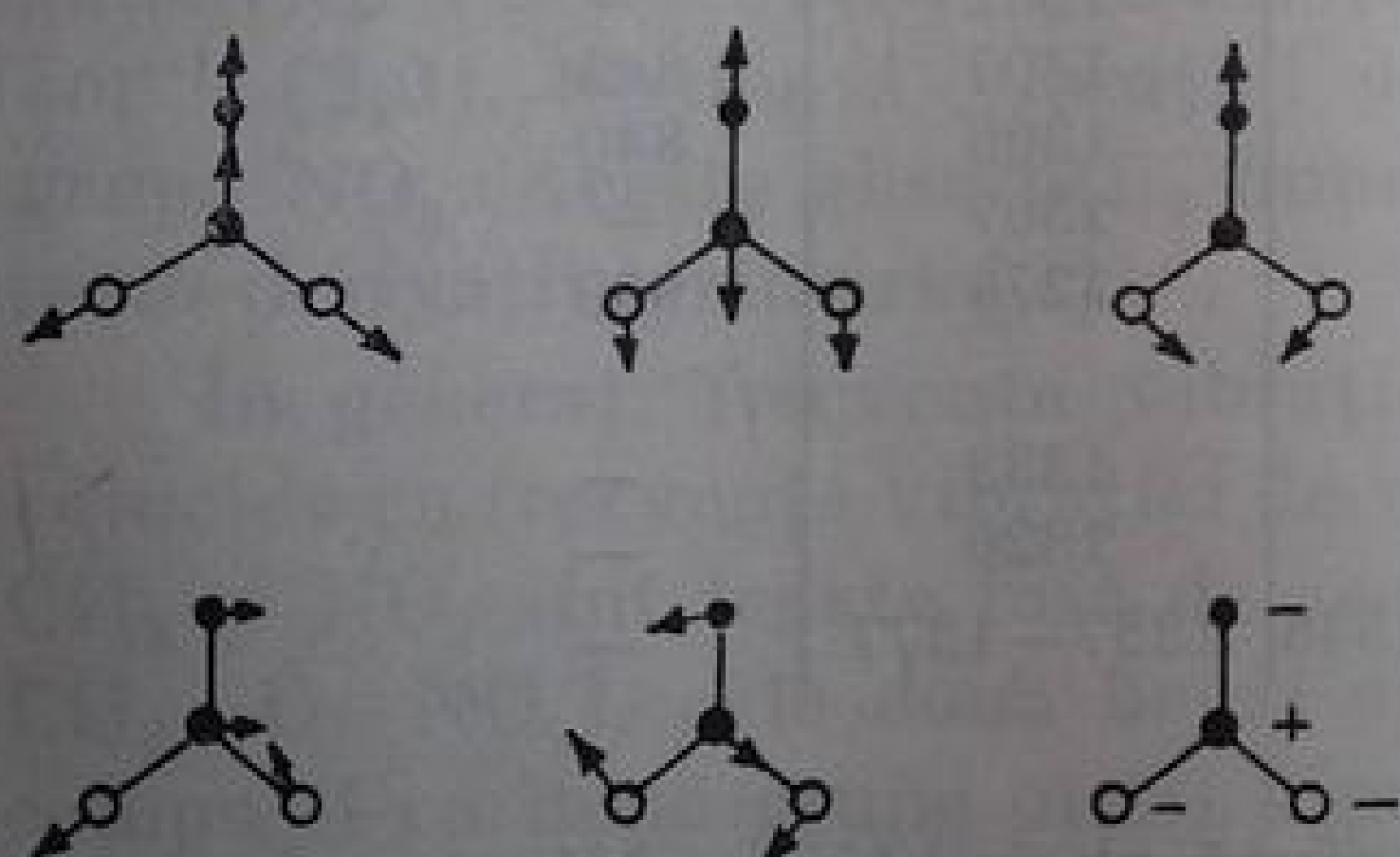


Fig. III. 79. Modurile normale de vibrație ale grupei $\text{C}-\text{NO}_2$:

● — atom de carbon; ● — atom de azot; ○ — atom de oxigen.

Comportarea vibrațională a grupei nitro (fig. III.79) corespunde în întregime structurii arătate, remarcându-se în regiunile așteptate absorbțiile caracteristice ale vibrațiilor de valență NO_2 simetrice ($1275-1375 \text{ cm}^{-1}$) și asimetrice ($1535-1620 \text{ cm}^{-1}$).

În tabela III. 106 sînt redată frecvențele caracteristice din nitro-metan.

Pentru identificarea spectrofotometrică a nitro-derivaților au importanță practică numai vibrațiile νNO_2 și, în măsură mai mică, vibrația νCN . Benzile vibrațiilor de deformare se

deosebesc greu de alte benzi din regiunea de joasă frecvență a spectrului.

a. Nitro-derivați saturați.

Absorbțiile caracteristice ale nitro-alcanilor au loc la $1368-1379 \text{ cm}^{-1}$ (νNO_2 sim) și $1550-1567 \text{ cm}^{-1}$ (νNO_2 asim) [2—5a].

În seria omologă a nitro-alcanilor primari nu se remarcă variația acestor frecvențe în funcție de lungimea catenei. Diferențele observate între absorbțiile derivaților primari

Tabela III.106

Frecvențe fundamentale în nitro-metan

Tipul vibrației	Frecvența cm^{-1}	Tipul vibrației	Frecvența cm^{-1}
νNO_2 asim	1567	δNO_2	656
νNO_2 sim	1370	γNO_2	615
νCN	917	δCNO	482

și a celor secundari nu sînt suficient de pronunțate pentru a constitui un criteriu de identificare. În general, derivații primari RCH_2NO_2 au frecvențe mai înalte decît cei secundari, R_2CHNO_2 . Nitro-derivații terțiari, R_3CNO_2 , au frecvențele cele mai joase ($1342\text{--}1358$ și $1530\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$); ei pot fi astfel deosebiți de cei primari și secundari (v. tabela III.107). Sînt considerate caracteristice benzile de la aproximativ 1536 cm^{-1} , pentru nitro-derivații terțiari și aproximativ 1550 cm^{-1} pentru derivații primari și secundari [4].

Tabela III.107

Frecvențe (medii) caracteristice din nitro-derivați, în cm^{-1} [1—3]

Compusul	νNO_2 asim	νNO_2 sim	$\nu\text{C—N}$
Nitro-alcani			
CH_3NO_2	1567	1379	917
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	1550	1362	874
RCH_2NO_2	1555	1375	876
R_2CHNO_2	1553	1361	851
R_3CNO_2	1536	1350	—
Nitro-halogeno-alcani			
RCH(X)NO_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)	1575	1348	848
$\text{R}_2\text{C(X)NO}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)	1565	1342	—
$\text{RC(X}_2\text{)NO}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$)	1587	1332	—
Cl_3CNO_2	1610	1307	842
Br_3CNO_2	1592	1305	840
F_3CNO_2	1610	1307	—
$\text{F}_2\text{ClC—CF}_2\text{NO}_2$	1618	1274	909
Dinitro-alcani			
$\text{RCH(NO}_2)_2$	1582	1333	—
$\text{R}_2\text{C(NO}_2)_2$	1572	1326	—
Nitro-cicloalcani	1538—1548	1357—1377	—

1. *Nitro-cicloalcani*. Acești compuși prezintă absorbțiile νNO_2 corespunzătoare nitro-derivaților secundari sau terțiari din seria alcanilor [2,4]. Nitro-ciclohexanul absoarbe la 1548 și 1377 cm^{-1} . În inelele de trei atomi, frecvența scade; astfel, 1-metil-nitro-ciclopropanul absoarbe la 1538 și 1357 cm^{-1} ; micșorarea frecvenței corespunde comportării de sistem nesaturat a inelului de trei atomi, întîlnită și în alte cazuri [3]. În nitro-derivații substituiți în poziția α cu atomi sau grupe de atomi cu efect $-I$, atrăgător de electroni, frecvența vibrației de valență asimetrică crește, iar frecvența vibrației simetrice scade [3].

2. *Dinitro-derivați*. Dinitro-derivații în care cele două grupe NO_2 sînt legate de același atom de carbon, absorb la aproximativ 1580 cm^{-1} (νNO_2 asim) și 1330 cm^{-1} (νNO_2 sim). Creșterea frecvenței vibrației asimetrice și scăderea frecvenței vibrației simetrice se datorește efectului $-I$ al celei de-a doua grupe NO_2 . În multe cazuri, la *gem*-dinitro-derivați are loc o scindare a benzilor vibrației simetrice. La tetranitro-metan, ambele absorbții sînt dedublate [2].

b. α -Halogeno-nitro-alcanii

Prezența unuia sau a mai multor atomi de halogen în poziția α față de grupa NO_2 are ca efect o creștere a frecvenței vibrației asimetrice și o scădere a frecvenței vibrației simetrice νNO_2 ; benzile se deplasează în cele două sensuri cu un număr aproximativ egal de cm^{-1} . Valoarea deplasării crește o dată cu numărul de atomi de halogen (v. tabela III.107). Deplasările sînt de aproximativ 20 cm^{-1} pentru un atom de clor și de aproximativ 32 cm^{-1} pentru doi atomi, mai pronunțat pentru trei atomi de clor. De exemplu, cloropicrina absoarbe la 1610 și 1307 cm^{-1} [6]. Prin compararea celor trei derivați trihalogenați ai nitro-metanului, $\text{Br}_3\text{C}-\text{NO}_2$, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{NO}_2$ și $\text{F}_3\text{C}-\text{NO}_2$, rezultă o scădere slabă de frecvență de la compusul clorurat la cel bromurat; frecvența trifluor-derivatului este, contrar așteptărilor, relativ scăzută [5,6].

c. Nitro-esteri

Efectul negativ al grupei $-\text{COOR}$ în nitro-esteri duce la deplasări slabe ale frecvenței celor două vibrații de valență ale grupei NO_2 [3,4]. În medie, deplasările sînt de ordinul 10 cm^{-1} . Frecvența grupei $\text{C}=\text{O}$ este deplasată spre valori mai mari. α -Nitro-esterii se caracterizează și prin absorbția grupei CH_2 din poziția α de la 1430 cm^{-1} .

Vibrațiile radicalului alicil. În nitro-alcanii primari, absorbția vibrației simetrice a grupei NO_2 este însoțită uneori de o bandă cu frecvența de 1429 cm^{-1} [2,3], atribuită vibrației de deformare a grupei CH_2 învecinate cu grupa NO_2 . Aceste absorbții, împreună cu cea de la 1560 cm^{-1} , caracterizează nitro-derivații primari [2].

În general, frecvența vibrației de deformare simetrică a grupei metil coincide cu frecvența vibrației de valență simetrică a grupei NO_2 . Dacă grupele CH_3 și NO_2 sînt legate însă de același atom de carbon (în structurile de tipul $\text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2$), cele două benzi apar distinct la 1395 cm^{-1} și 1370 cm^{-1} . În compușii cu două grupe metil legate de atomul de care este fixată grupa NO_2 [în structuri de tipul $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{NO}_2$] apar benzi în regiunile 1400 , 1375 , 1350 , și 855 cm^{-1} .

Astfel grupate, benzile par caracteristice acestei structuri și nu sînt influențate de natura sau de masa substituentului X (tabela III.108).

Tabela III.108

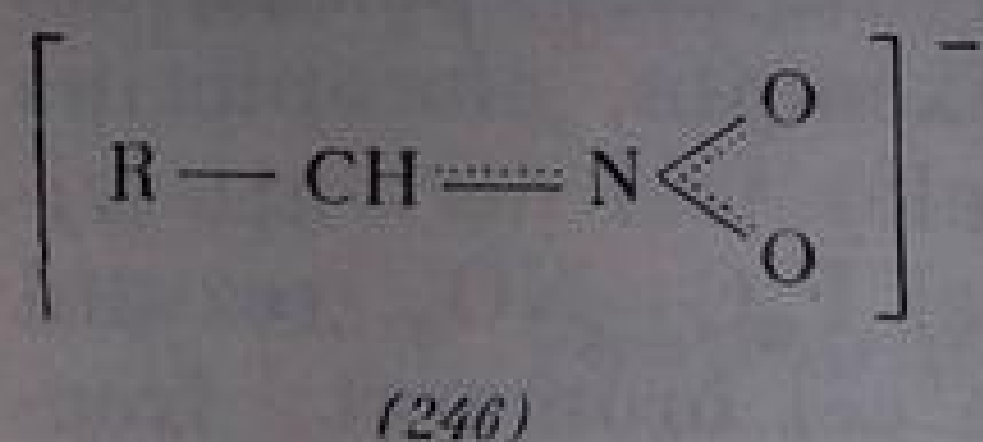
Absorbții caracteristice în $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{NO}_2$ [2]

X	Frecvența, cm^{-1}			
H	1401	1374	1361	850
CH_3	1404	1372	1346	857
CH_2CH_3	1397	1372	1353	856
CH_2OCH_3	1401	1376	1353	856
CH_2NO_2	1399	1374	1346	861
C_6H_5	1399	1376	1351	851
Cl	1397	1377	1342	848
NO_2	1406	1377	1357, 1330	855, 845

d. *aci-Nitro-derivați*

În sărurile de sodiu ale nitro-derivaților primari și secundari, ionul mezomer (246) prezintă absorbțiile legăturii C=N la aproximativ 1600 cm^{-1} ; în schimb dispar frecvențele caracteristice grupei NO_2 .

Combinația sodată a nitro-metanului absoarbe la $1580 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ [7,8], iar 2-nitro-propanul sodat, la 1608 cm^{-1} [7].

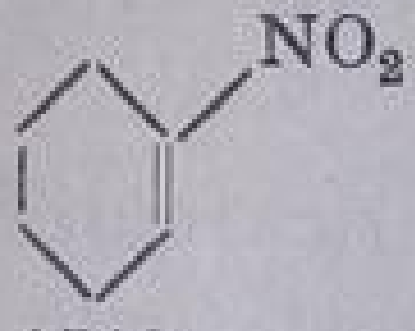
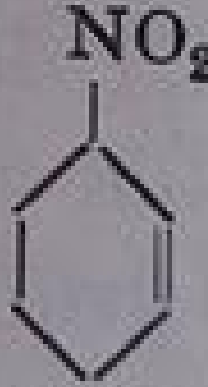


La o serie de combinații sodate ale nitro-propanului, butanului, pentanului și hexanului se atribuie vibrației $\nu\text{C}=\text{N}$ două benzi: una foarte intensă, la 1600 cm^{-1} , și una slabă, la 1660 cm^{-1} . Originea celei de-a doua benzi a fost atribuită unei izomerii, puțin probabilă în acești ioni [9]. Grupa $=\text{NOO}^-$ pro-

voacă în stare solidă absorbții intense (dublete) la $1277-1262\text{ cm}^{-1}$ și $1018-1033\text{ cm}^{-1}$; în soluție apoasă apar benzi unice la 1253 și 1012 cm^{-1} [8]. În alți nitro-derivați sodați se atribuie acestei vibrații o bandă intensă și largă între 1166 și 1178 cm^{-1} [9].

e. *Nitro-alchenele.*

În nitro-derivații α,β -nesaturați, în care grupa NO_2 este direct legată de dubla legătură, frecvența νNO_2 scade. În seria nitro-etenelor mono-, di- și trisubstituie cu grupe alchil, frecvența scade ușor cu mărirea numărului de substituenți. Astfel, monoalchil-derivații absorb la $1524 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ și $1353 \pm 6\text{ cm}^{-1}$, iar di- și trialchil-derivații, la 1515 ± 4 și $1346 \pm 9\text{ cm}^{-1}$ [2,10]. În cele patru metil-nitro-butene (247)–(250) redată mai jos rezultă clar variația frecvenței în funcție de structura nitro-alchenei [2].

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NO}_2 \end{array}$
νNO_2 asim, cm^{-1} :	1555	1548	1520
νNO_2 sim, cm^{-1} :	1376	1359	1346
	(247)	(248)	(249)
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NO}_2 \end{array}$		
νNO_2 asim, cm^{-1} :	1515	1513	1550
νNO_2 sim, cm^{-1} :	1340	1337	1363
	(250)	(251)	(252)

Influența grupei NO_2 asupra frecvenței $\nu\text{C}=\text{C}$ și δCH este mică. Se remarcă, însă, o intensificare a benzii $\nu\text{C}=\text{C}$; intensitatea benzii δCH crește când grupa nitro se află la același atom de carbon cu hidrogenul alchenic ($=\text{CH}-\text{NO}_2$). În tabela III.109 sînt redată frecvențele caracteristice ale nitro-alchenelor în comparație cu alchenele corespunzătoare ($\text{R}=\text{alchil}$).

f. *Nitro-derivați aromatici.*

Frecvențele vibrațiilor de valență ale grupei NO_2 din nitro-derivații aromatici sînt mai mici în raport cu cele din nitro-alcani. Nitro-derivații

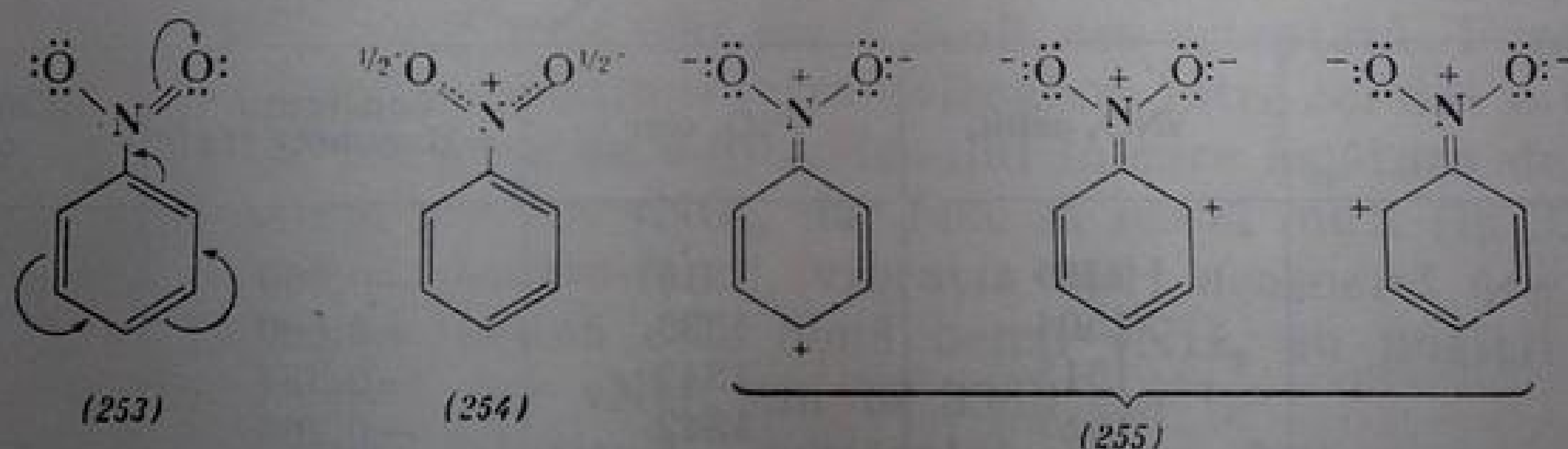
Tabela III.109

Frecvențe caracteristice din nitro-alehene [2]

Nitro-alchena	Substituentul X=	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\delta\text{C}-\text{H}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$	R	1642—1647	925—1000
	CNO_2	1647	946—991
	NO_2	1642	940—965
$\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ (<i>trans</i>)	R	—	963—978
	R, CNO_2	1664—1678	962—969
	R, NO_2	1650—1656	957—961
$\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ (<i>cis</i>)	R	1650—1656	666
	R, CNO_2	1661	666
$\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$	R	1639—1661	888—892
	R, CNO_2	1650—1660	909—923
	R, NO_2	1667—1675	937—942
$\text{X}_2\text{C}=\text{CHX}$	R	1631—1667	800—833
	R, CNO_2	1631—1658	800—833
	R, NO_2	1631—1661	823—836
$\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$	R	—	—
	R, CNO_2	1672	
	R, NO_2	1664	

aromatici mononucleari absorb la $1490\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ (νNO_2 asim) și la $1300\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ (νNO_2 sim) [2,11 — 15].

Nitro-benzenul absoarbe la 1530 și 1353 cm^{-1} [2,14]. Starea fizică și natura dizolvantului provoacă deplasări de frecvențe mult mai mici decât cele observate în cazul altor compuși substituiți cu grupe polare [2].

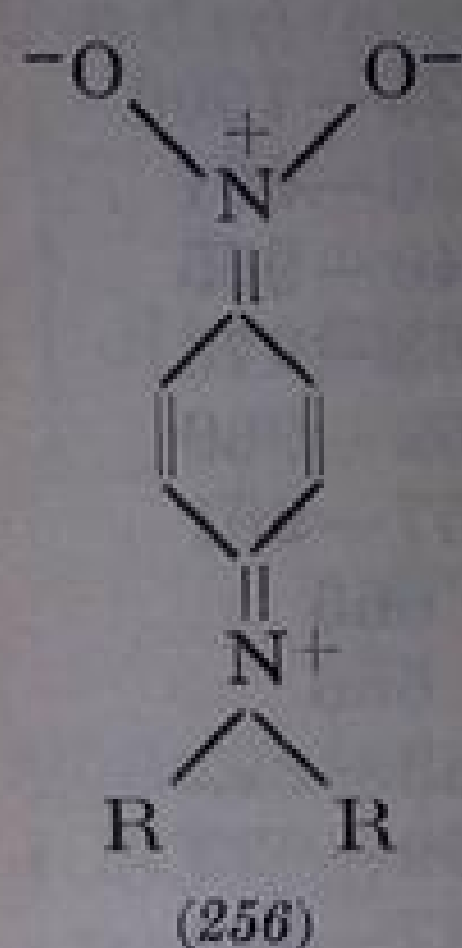


Scăderea frecvenței νNO_2 în compușii aril- NO_2 față de alchil- NO_2 se datorește conjugării care are loc între grupa NO_2 și inelul aromatic. La nitro-benzen (253), în urma conjugării, participarea structurilor limită (255) este mai mare decât a structurii limită (245); ordinul (deci și frecvența) legăturii N—O scade, iar ordinul (respectiv frecvența) legăturii C—N crește.

În compușii substituiți ai nitro-benzenului, frecvența vibrațiilor νNO_2 variază cu poziția, natura și cu numărul substituenților. Variațiile sînt, însă diferite pentru ambele moduri de vibrație [2,3,14]. Vibrația νNO_2 asimetrică este mai puternic influențată decât vibrația simetrică.

În compușii *para*-disubstituiți, banda vibrației νNO_2 asimetrice apare la $1490\text{--}1565\text{ cm}^{-1}$ [13,14]. Substituenții donori de electroni provoacă deplasarea frecvenței spre limita inferioară a intervalului, iar substituenții acceptori

(grupe cu efect $-I$ sau $-E$), spre limita superioară (tabela III.110). Scăderea de frecvență cea mai mare o provoacă grupa NH_2 și NR_2 (*p*-nitro-anilină, 1504 cm^{-1}) cu efectul donor $+E$ cel mai puternic. În acești compuși, contribuția structurii (256) este maximă. Pe măsură ce efectul donor scade (OH , OCH_3), se micșorează și frecvența acestei vibrații. La substituenții cu efect $-I$ și $-E$ (NO_2), frecvența



se mărește din cauza creșterii ordinului legăturilor $\text{N}-\text{O}$, determinată de micșorarea densității de electroni de la atomul de azot al grupei NO_2 [2,13,14]. Atomii de halogen, cu efect $-I$ puternic și efect $+E$, dau valori intermediare: creșterea contribuției structurilor mai polare (256) la starea reală are drept consecință o creștere al dipolmomentului moleculei. S-a stabilit că între frecvența νNO_2 asim și dipolmomentul grupei NO_2 există o relație liniară [13]. La compușii *para*-disubstituiți există același paralelism între frecvența vibrației νNO_2 asimetrică și constanta σ -Hammett a substituenților [13,14]. Frecvența νNO_2

asim scade pe măsură ce valoarea σ -Hammett a substituentului este mai negativă. La valori σ -Hammett pozitive, frecvența crește (tabela III.110).

Frecvența vibrației simetrice νNO_2 este cuprinsă între $1300-1350\text{ cm}^{-1}$; efectul substituenților din poziția *para* asupra acestei vibrații este mai complex [2].

Intensitatea benzilor νNO_2 variază independent de valoarea σ -Hammett; totuși se observă o micșorare a intensității absorbției νNO_2 asim și o creștere a intensității νNO_2 sim la valori σ -Hammett mai negative [2].

Tabela III.110

Frecvențe νNO_2 (cm^{-1}) în $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$

X	νNO_2 asim	νNO_2 sim	Constanta σ -Hammett [16]	Constanta σ' [17]
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1489	1316	-0,600	-0,972
NH_2	1504	1333	-0,660	
OH	1515	1342	-0,357	
OCH_3	1517	1342	-0,268	
CH_3	1517	1344	-0,170	
NHCOCH_3	1515	1335	-0,015	
Cl	1526	1343	+0,227	
Br	1532	1345	+0,232	
I	1513	1345	+0,276	
COOCH_3	1535	1348	+0,522	+0,636
COOH	1541	1351	+0,265	+0,728
CN	1524	1348	+0,628	+1,000
NO_2	1560	1344	+0,778	+1,27
H	1530	1350	+0,000	

Cum era de așteptat, la compușii *meta*-disubstituiți variațiile frecvenței νNO_2 asim sînt mai mici. O slabă scădere a frecvenței de aproximativ 10 cm^{-1} față de nitro-benzen provoacă grupa NH_2 (nitro-anilină, 1520 cm^{-1}), iar grupa NO_2 ridică frecvența cu aceeași valoare (1540 cm^{-1} în *m*-dinitro-

benzen). Efectul este mai pronunțat în 1,3,5-trinitro-benzen care absoarbe la 1548 cm^{-1} [14].

La compușii *orto*-disubstituiți, interacțiunile dintre cele două grupe sînt mai complicate [14]. În afară de efectul de conjugare intervine în sens invers efectul de cîmp. În tabela III.111 sînt redade frecvențele νNO_2 asim la cîțiva derivați substituiți ai nitro-benzenului (în CCl_4 , KBr și CHBr_3) [14].

Tabela III.111

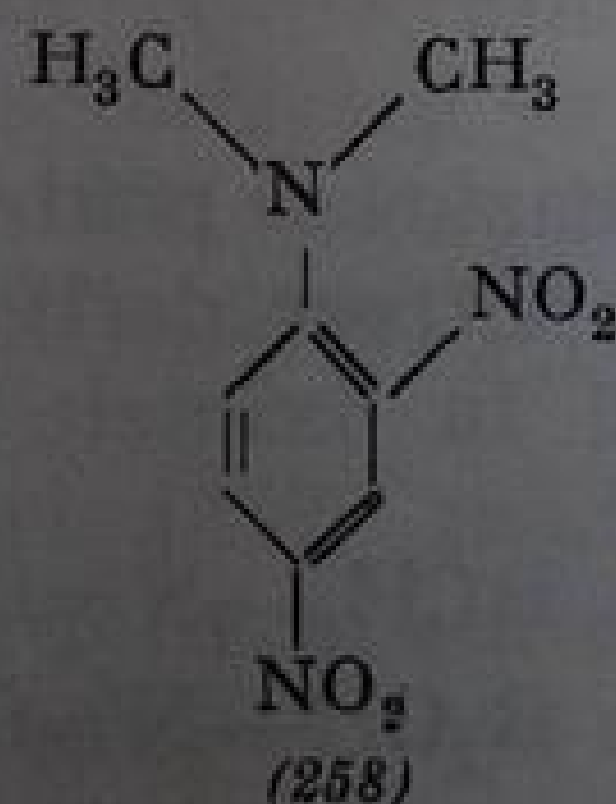
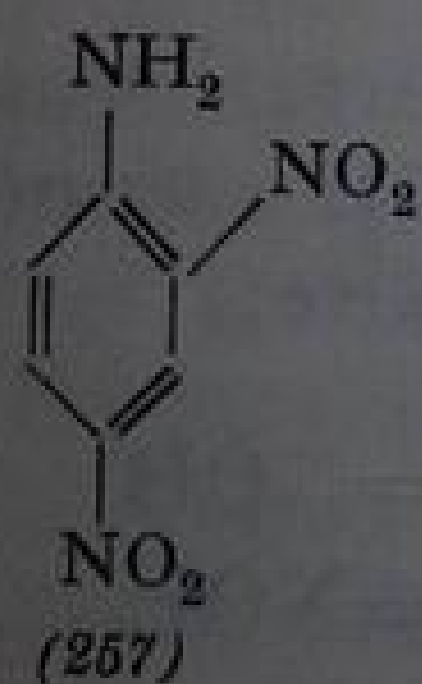
Frecvențe νNO_2 asim în nitro-benzen substituit

Compusul \ Poziția substituentului	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>
	KBr	CCl_4	CHBr_3	KBr	KBr
Nitro-N, N-dimetil-anilină		1521 <i>i</i>		1530 <i>i</i>	1489 <i>m</i>
Nitro-anilină	1512 <i>i</i>		1511 <i>i</i>	1520 <i>i</i>	1508 <i>m</i>
Nitro-anisol		1529 <i>i</i>		1531 <i>i</i>	1501 <i>i</i>
Nitro fenol	1530 <i>i</i>		1534 <i>i</i>	1526 <i>i</i>	1500 <i>i</i>
Dinitro-benzen	1530 <i>i</i> 1545 <i>s</i>		1545 <i>i</i>	1540 <i>i</i>	1563 <i>i</i>

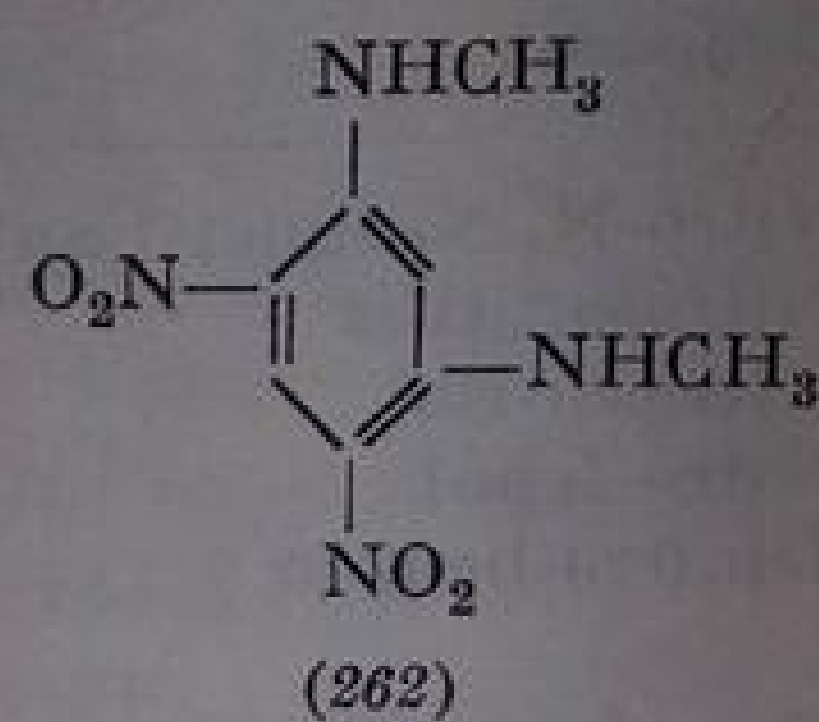
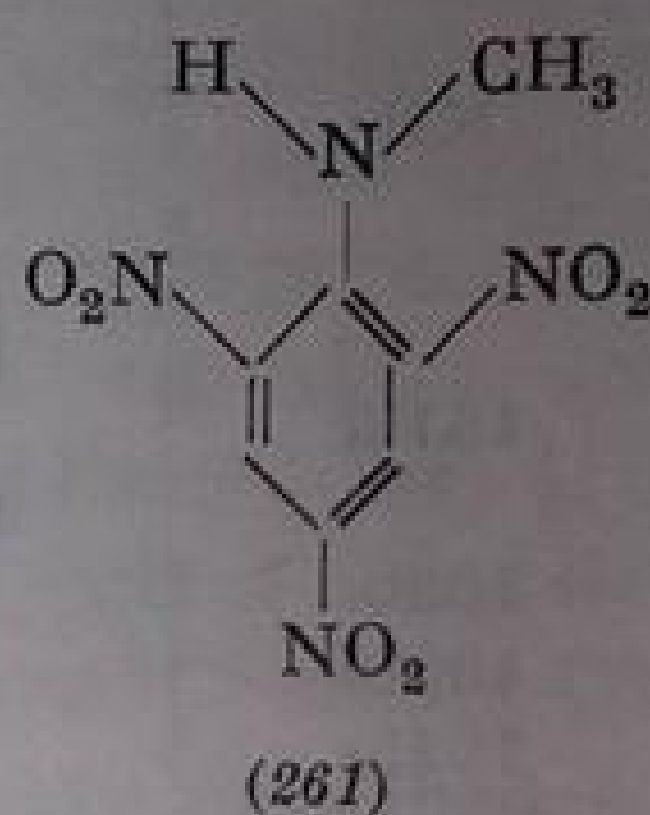
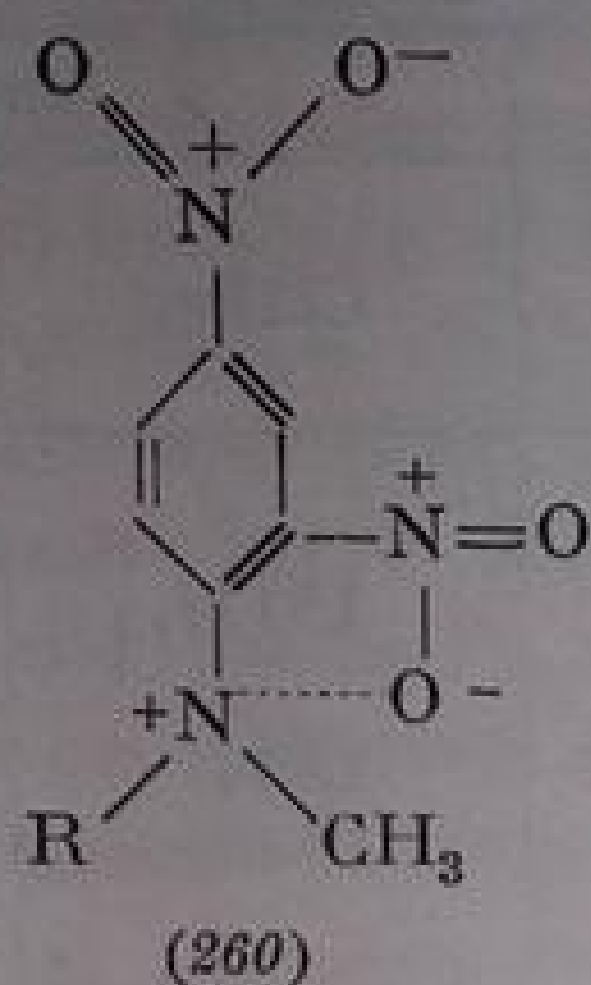
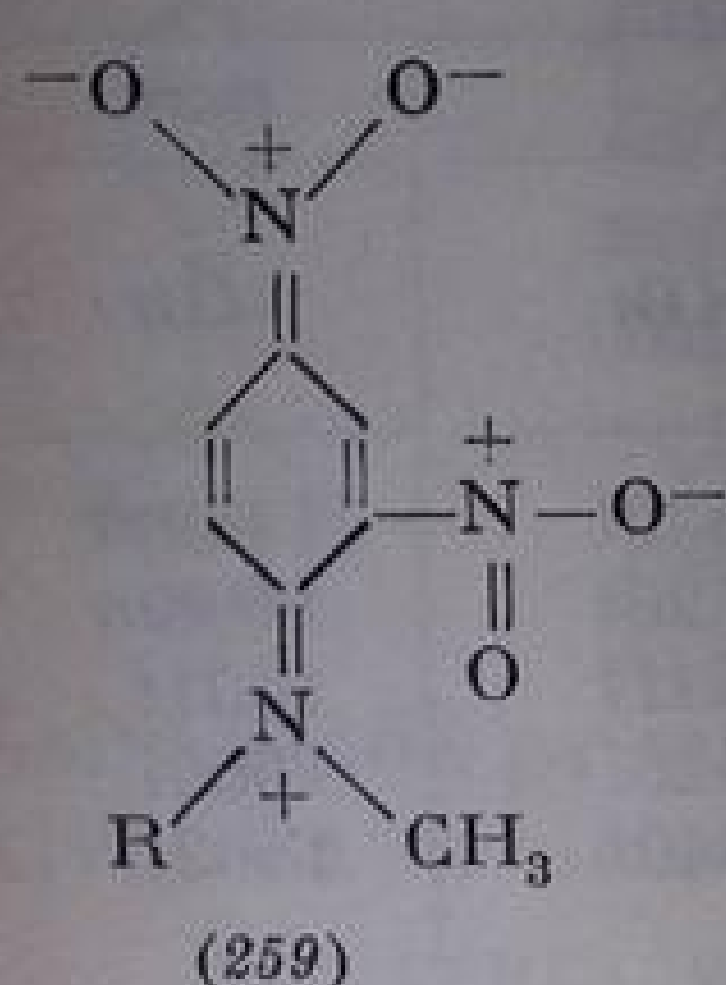
Ca și în cazul compușilor *para*-disubstituiți se observă scăderea frecvenței la substituenții cu constantă σ -Hammett mai negativă, care favorizează structuri *orto*-chinoide.

La compușii în care, din motive sterice, cele două grupe nu sînt în același plan cu inelul, conjugarea este împiedicată și frecvența νNO_2 asim crește, atingînd valorile din compușii alifatici. La *o*-dinitro-benzen, în KBr, apar două benzi la 1530 și 1545 cm^{-1} (umăr) care nu pot fi explicate printr-un cuplaj vibrațional [14]. În *o*-nitro-dimetil-anilină, de asemenea împiedicată steric, frecvența 1521 cm^{-1} este mai joasă decît cea așteptată. Faptul a fost interpretat pe baza unor interacțiuni intramoleculare între cei doi substituenți din poziția *orto*, prin analogia cu *o*-nitro-fenolul în care legătura de hidrogen chelatică nu modifică frecvența νNO_2 , dar face să scadă mult (la 3240 cm^{-1}) frecvența νOH . În *m*- și *p*-nitro-fenol, vibrația νOH neasociat are frecvența de 3390 cm^{-1} . La nitro-anilină cele două benzi νNH_2 au poziții normale: νNH_2 asim la 3470 cm^{-1} , iar νNH_2 sim la 3360 cm^{-1} .

În polinitro-derivații substituiți, numărul de benzi νNO_2 asim se mărește, fapt care a permis încercări de atribuire interesante [14]. De exemplu, 2,4-dinitro-anilina (257) prezintă două benzi: prima, la 1524 cm^{-1} , corespunzătoare grupei NO_2 din poziția *orto*, iar a doua la 1498 cm^{-1} , corespunzătoare grupei NO_2 conjugate din poziția *para*. La 2,4-dinitro-N,N-dimetil-anilină (258) apar trei benzi: la 1540 , 1515 și 1498 cm^{-1} . Banda de la 1498 cm^{-1} a



fost atribuită grupei NO_2 din poziția *para* (conjugată cu grupa NR_2 , coplanară cu inelul benzenic) (259). În această structură, grupa NO_2 din poziția *orto* iese din plan și absoarbe la 1540 cm^{-1} ; în afară de aceasta, mai apare o bandă la 1515 cm^{-1} care se atribuie, ca și în *o*-nitro-dimetil-anilină, unei structuri (260) în care grupa NO_2 din poziția *orto* este coplanară cu grupa NR_2 . În acest fel, spectrul infraroșu pune în evidență coexistența celor două forme (259) și (260).



În 2,4,6-trinitro-N-metil-anilină (261), conjugarea fiind împiedicată, absorbțiile au loc la 1532 cm^{-1} (*p*- NO_2) și 1516 cm^{-1} (*o*- NO_2). Nu apare banda grupei *p*- NO_2 conjugată, în regiunea 1490 cm^{-1} .

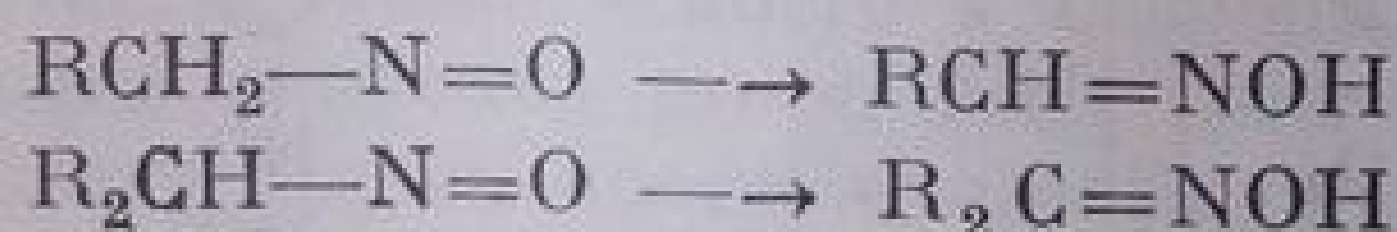
În 1,3-bis-metilamino-4,6-dinitro-benzen (262), grupele NO_2 (neconjugate din motive de ordin steric) absorb la 1540 cm^{-1} [14].

Vibrațiile legăturii C—N. Vibrația legăturii C—N din nitro-alceni a fost corelată cu o bandă de intensitate medie, între 830 și 920 cm^{-1} [3]. În compușii aromatici, datorită conjugării, ordinul legăturii C—N este mai mare [2,12,13]; s-a atribuit acestei vibrații absorbția de la aproximativ 860 cm^{-1} . În derivații nitro-benzenului, substituiți în poziția *para* cu grupe donoare de electroni, pe măsură ce ordinul legăturii C—N se mărește, ordinul legăturii N—O scade. Efectul global duce la o stabilizare a vibrației C—N [19].

Prin compararea spectrului nitro-benzenului și al perdeutero-nitro-benzenului s-a constatat că singurele benzi neinfluențate la deuterare sînt cele de la 850 și 1300 cm^{-1} . Absorbția de la 850 cm^{-1} se suprapune vibrațiilor de deformare a legăturii CH aromatice; deoarece în compușii aromatici ordinul legăturii C—N este mai mare decît în cei alifatici, nu este exclus ca absorbția de la 1300 cm^{-1} să fie datorită legăturii C— NO_2 [2].

B. NITROZO-DERIVAȚI

Numai în puține cazuri se poate determina direct frecvența legăturii N=O din nitrozo-derivați. Nitrozo-derivații primari și secundari se izomerizează cu deosebită ușurință în oximele corespunzătoare:



De aceea, la determinarea spectrelor infraroșii ale acestor compuși sînt necesare tehnici speciale. Majoritatea nitrozo-derivaților terțiari, alifatici, există, în condiții normale, sub formă dimerizată. Un număr mare de determinări vechi în care nu s-a ținut seamă de cele arătate mai sus, constituie tot atîtea interpretări eronate.

Spectrele nitrozo-derivaților primari și secundari, nestabili, se determină în cuve speciale, încălzite la 100-200°C; înregistrarea trebuie efectuată rapid (în maximum 5 min) [19].

Izomerizarea probei se poate urmări în timp, observînd dispariția benzilor caracteristice ale formei nitrozo și apariția benzilor oximei respective. În acest mod s-a stabilit că nitrozo-metanul absoarbe la 1564 cm^{-1} ($\nu\text{N}=\text{O}$); banda dispăre după cîteva minute; în schimb apar absorbțiile formaldoximei. Imediat după prepararea nitrozo-ciclohexanului apar în spectrul său infraroșu benzile grupei $\text{N}=\text{O}$ la 1558 cm^{-1} și ale grupei CH_2 la 2857 și 2933 cm^{-1} . Intensitatea acestor benzi scade repede; ele dispar cu totul după cîteva minute lăsînd loc unor noi absorbții la 3636 cm^{-1} (νOH) și 1653 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) care aparțin ciclohexanonoximei (fig. III. 80).

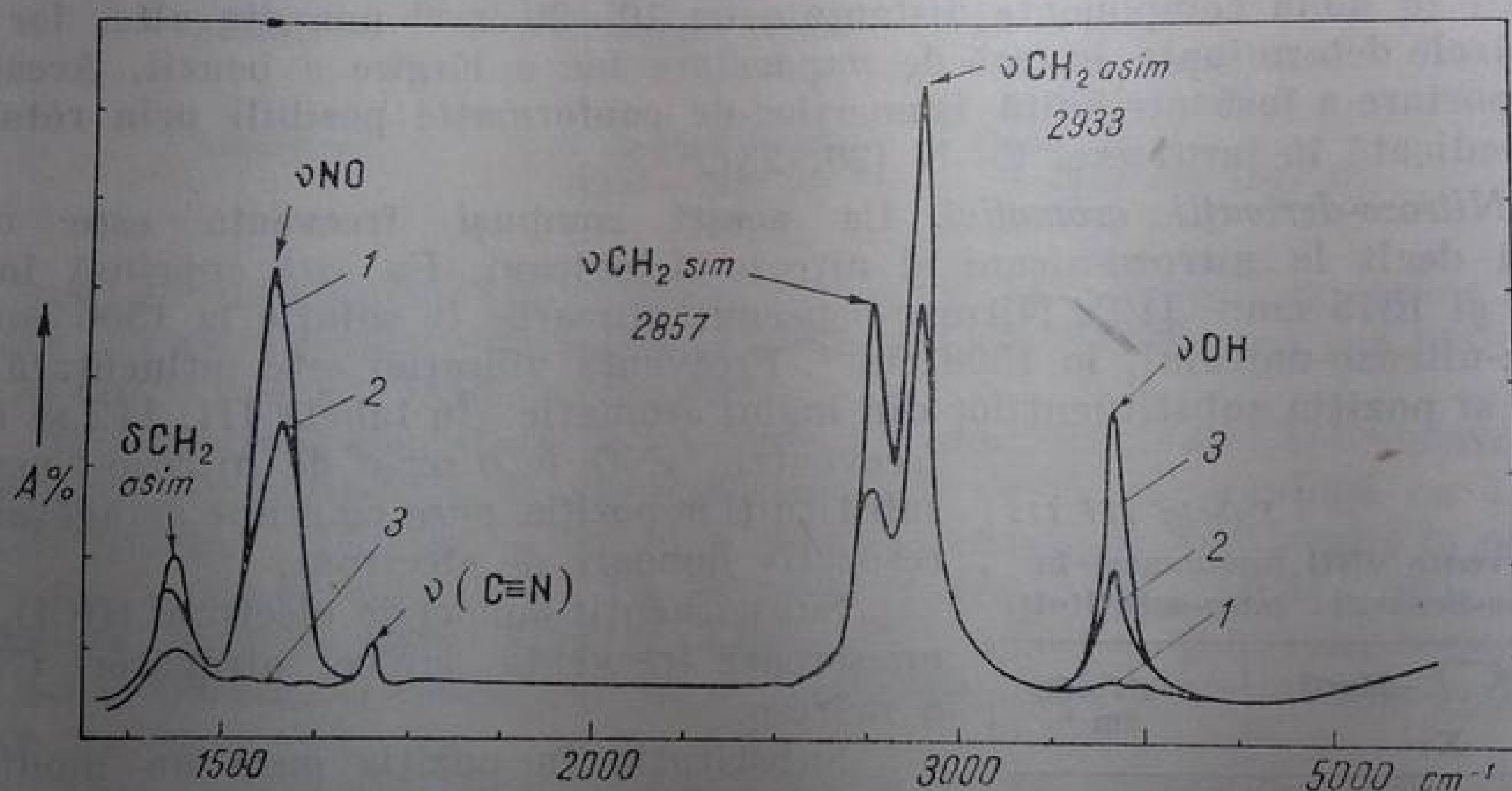


Fig. III. 80. Spectrul infraroșu al nitrozo-derivaților secundari:

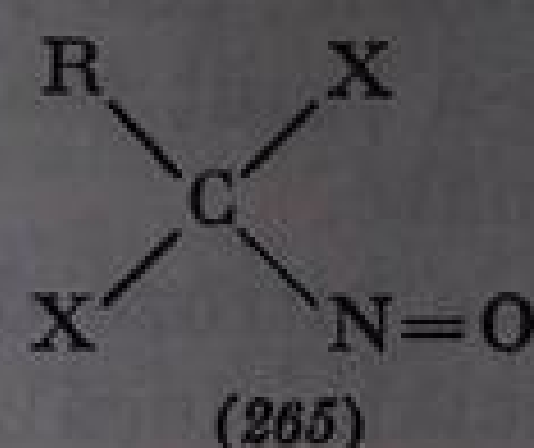
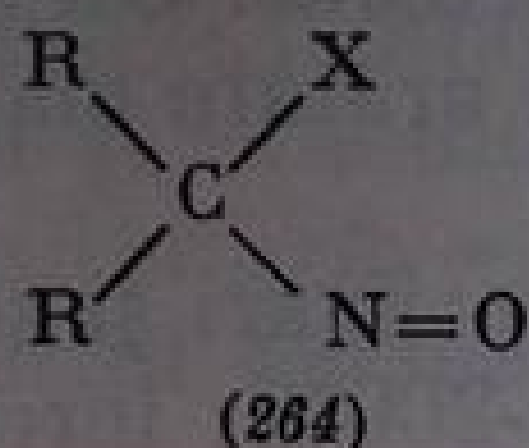
1 — Spectrul nitrozo-ciclohexanului; 2 — 5 min după preparare; 3 — 15 min după preparare.

Aceeași tehnică se utilizează și la determinarea spectrelor nitrozo-derivaților obținuți prin depolimerizarea dimerilor [19].

Vibrația de valență $\text{N}=\text{O}$. Legătura $\text{N}=\text{O}$ din nitrozo-derivații stabili (alifatici terțiari și aromatici) se caracterizează printr-o vibrație de valență cu frecvența cuprinsă între 1488 și 1621 cm^{-1} . De remarcant domeniul larg și frecvența scăzută a vibrației acestei legături față de celelalte legături duble: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ și $\text{C}=\text{O}$.

Nitrozo-alcani. Nitrozo-alcanii terțiari (263) prezintă în soluție frecvențe de $1555 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$. În stare de vapori, frecvența crește cu aproximativ 10 cm^{-1} . Dacă atomul de carbon legat de grupa $\text{N}=\text{O}$ este atașat un alt ele-

ment decât carbonul, frecvența este modificată prin efectul electronic al grupei respective:



Astfel, în nitrozo-derivații substituiți în poziția α cu un atom de clor sau o grupă CN sau NO_2 , cu efect $-I$ (264), frecvența crește la $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Prezența a doi sau trei atomi de halogen (265) face ca frecvența să crească și mai mult. Astfel, vaporii de 2,2-diclor-nitrozo-etan $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{—N=O}$ absorb la 1598 cm^{-1} , iar $\text{Cl}_3\text{C—N=O}$, la 1621 cm^{-1} [20]. Trifluor-derivatul $\text{F}_3\text{C—N=O}$ absoarbe la 1595 cm^{-1} [21]. 1-Nitrozo-1-clor-ciclohexanul (soluție) are banda $\nu\text{N=O}$ la 1558 cm^{-1} , iar 1,4-diclor-1,4-dinitrozo-ciclohexanul, la 1557 cm^{-1} [22]. La substituirea cu grupe acetil, frecvența scade la 1539 cm^{-1} . Substituenții din poziția β nu influențează vibrația grupei NO.

La compușii substituiți asimetric se observă (în soluție), o scindare a benzii în două componente distanțate cu $10\text{—}20 \text{ cm}^{-1}$ una din alta, iar în spectrele determinate în fază de vapori are loc o lărgire a benzii. Această comportare a fost atribuită izomerilor de conformație posibili prin rotația împiedicată în jurul axei C—N [20, 23].

Nitrozo-derivații aromatici. La acești compuși frecvența este mai joasă decât la nitrozo-alcani și nitrozo-cicloalcani. Ea este cuprinsă între 1488 și 1513 cm^{-1} [19]. Nitrozo-benzenul absoarbe în soluție la 1506 cm^{-1} , iar α -nitrozo-naftolul, la 1508 cm^{-1} . Frecvența vibrației este influențată de felul și poziția substituenților din inelul aromatic. În tabela III. 112 se dau frecvențele νNO la o serie de nitrozo-benzeni substituiți în poziția *para* cu grupe atrăgătoare, respectiv donoare de electroni.

Tabela III.112
Frecvențe νNO (monomer) în
nitrozo-benzeni *para*-substituiți

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N=O}$ X=	$\nu\text{N=O},$ cm^{-1}
NO_2	1513
F	1511
CH_3	1508
H	1506
OCH_3	1497
Br	1497
J	1488

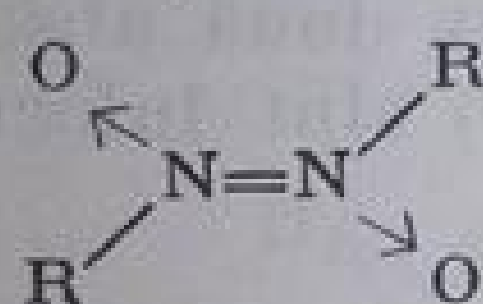
Substituenții donori de electroni (OCH_3 , J) micșorează frecvența, iar cei atrăgători (NO_2) o măresc.

Substituția în poziția *meta* nu modifică frecvența față de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$; compușii *orto*-disubstituiți au frecvențe normale.

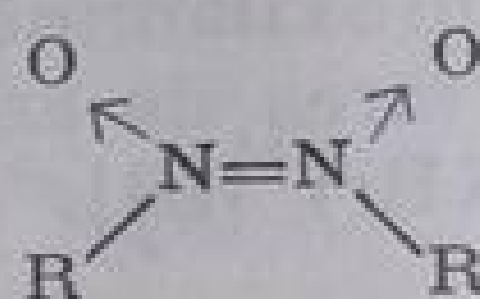
Frecvența νNO în dimerii nitrozo-derivaților $(\text{R—NO})_2$. În spectrul nitrozo-derivaților dimeri, banda vibrației N=O din regiunea $1488\text{—}1598 \text{ cm}^{-1}$ dispare și apare o altă bandă intensă, cu frecvență mai joasă, între 1176

și 1430 cm^{-1} [24]. Pe baza studiului documentat al unui număr mare de dimeri ai nitrozo-derivaților alifatici și aromatici s-au adus dovezi că cele două molecule de monomer se leagă prin atomi de azot. În această structură, atomul de oxigen este legat ca cel din amin-oxizi (v. acolo), respectiv N-oxizii compușilor heterociclici. Frecvența scăzută corespunde unui tip de legătură polarizată N—O. Legătura dublă N=N face posibilă izomeria *cis-trans*. For-

mele *trans* (266) centrosimetrice, au o singură absorbție $N=O$ în această regiune; formele *cis* (267) au două benzi (tabela III. 113).

*trans*

(266)

*cis*

(267)

În seria *trans*-alifatică, primul termen (dimerul nitrozo-metanului) are frecvența excepțională de 1290 cm^{-1} . Pentru dimerii nitrozo-derivaților cu formula generală $(CH_3)_2C(X)N=O$ în care $X=NO_2$, CN , CH_3 , CH_2Cl , $COCH_3$.

Tabela III.113

Frecvențe caracteristice din dimerii *cis* și *trans* ai nitrozo-derivaților

R	Forma <i>trans</i>	Forma <i>cis</i>
Alifatic	O singură bandă $1176-1290\text{ cm}^{-1}$	Două benzi a) $1323-1344\text{ m}$ b) $1387-1426\text{ fi}$
Aromatic	O singură bandă $1253-1299\text{ cm}^{-1}$	Două benzi a) 1389 sau 1397 fi b) 1409 fi

frecvențele sînt cuprinse între 1236 și 1297 cm^{-1} . La compușii cu catene ramificate sau ciclice, frecvența scade la $1183-1222\text{ cm}^{-1}$. Valoarea cea mai mică (1176 cm^{-1}) apare la fenil-nitrozo-metan.

În seria *trans* aromatică, frecvențele sînt mai constante. De remarcat că frecvența din $(Aril-NO)_2$ de aproximativ 1250 cm^{-1} este analogă cu a piridin-N-oxizilor (1242 cm^{-1}). În seria nitrozo-benzenilor substituiți în poziția *para* cu atomi de halogen (F, Cl, Br) sau cu grupe CH_3 , OCH_3 , NO_2 , CHO , frecvența variază între 1252 și 1259 cm^{-1} . Acidul *p*-nitrozo-benzoic și 2,4,6-tribrom-nitrozo-benzenul au o frecvență mai mare (1285 respectiv 1289 cm^{-1}).

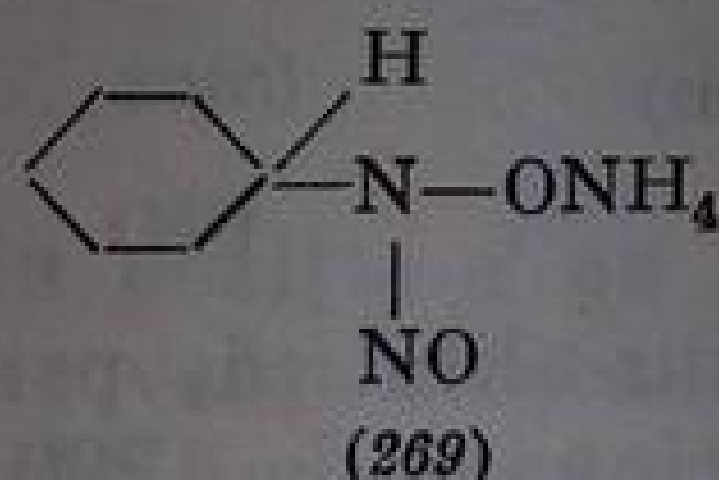
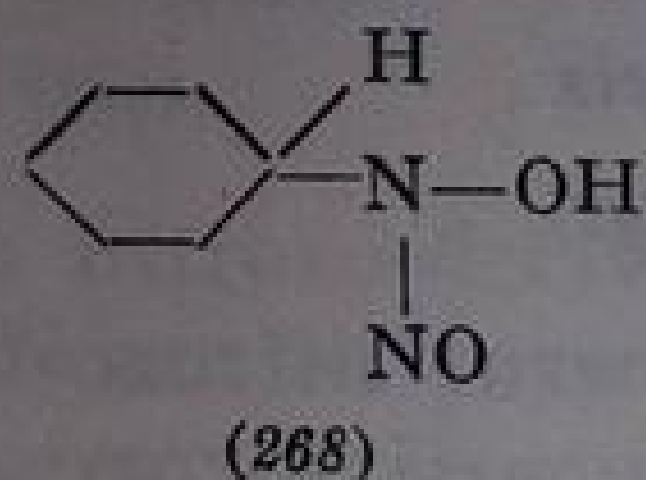
Prin spectroscopia în infraroșu s-a stabilit că majoritatea nitrozo-derivaților rezultați în sintezele normale aparțin seriei *trans* [24a]. Din seria *cis*-nitrozo-derivaților alifatici face parte nitrozo-metanul, cu frecvențele 1399 și 1342 cm^{-1} , și 1-clor-1-nitrozo-ciclohexanul, cu cele două benzi la 1399 și 1350 cm^{-1} . În seria aromatică, numai nitrozo-benzenul (1409 și 1397 cm^{-1}) și α -nitrozo-naftalina (1409 și 1389 cm^{-1}) au conformația *cis*. Benzile nitrozo-benzenului prezintă dicroism [25].

C. DERIVAȚI ORGANICI AI HIDROXILAMINEI

Derivații organici ai hidroxilaminei, $RNHOH$, au fost în general puțin studiați.

Absorbția caracteristică a legăturii $N-O$ din hidroxilamină, H_2NOH , are loc la 894 cm^{-1} [26].

Alchil-hidroxilaminele absorb intens la 869 cm^{-1} [27]. Banda νNH apare la frecvențe mai joase (aproximativ 3250 cm^{-1}) decât în amine [27, 28]. În N-nitrozo-ciclohexil-hidroxilamină (268) apar două absorbții: la 3330 cm^{-1} (νOH) și 1105 cm^{-1} , care în sarea de amoniu (269) sînt înlocuite de benzile de la 3077 și 1385 cm^{-1} (KBr) [29].



D. AMINE

Aminele primare și secundare se identifică în spectrul infraroșu prin vibrațiile grupelor NH_2 și NH , analoge vibrațiilor caracteristice ale grupelor CH_2 și CH din hidrocarburi. Caracterul electronegativ al atomului de azot determină, însă, o polaritate mai mare a acestor legături, iar prezența electronilor neparticipanți, mobili, ușurează modificarea constantei de forță în funcție de structură.

În regiunea vibrației de valență N—H ($3050\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$), aminele primare au două benzi, iar cele secundare, o singură bandă; aminele terțiare neavînd hidrogen legat de azot nu absorb în această regiune [30, 31].

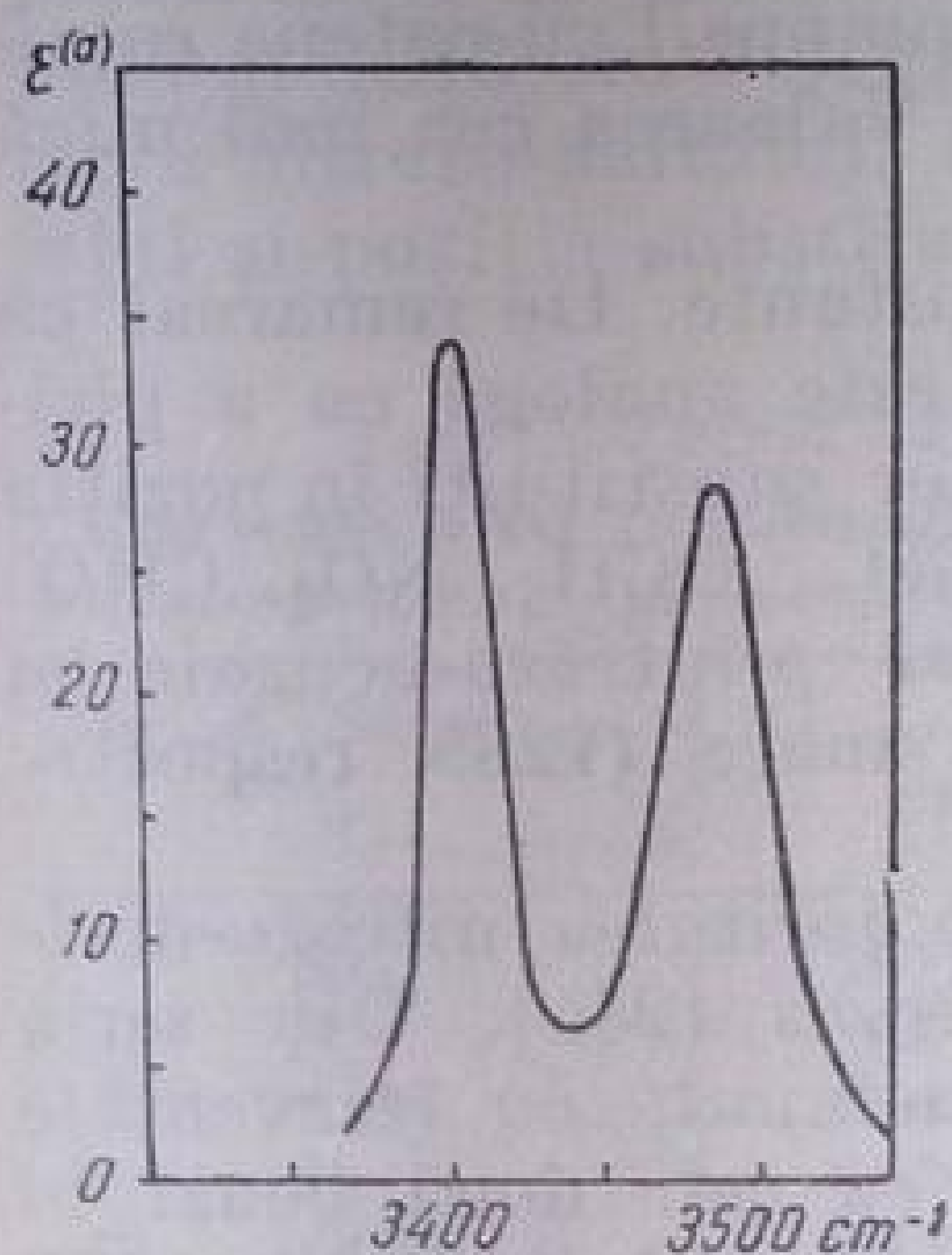
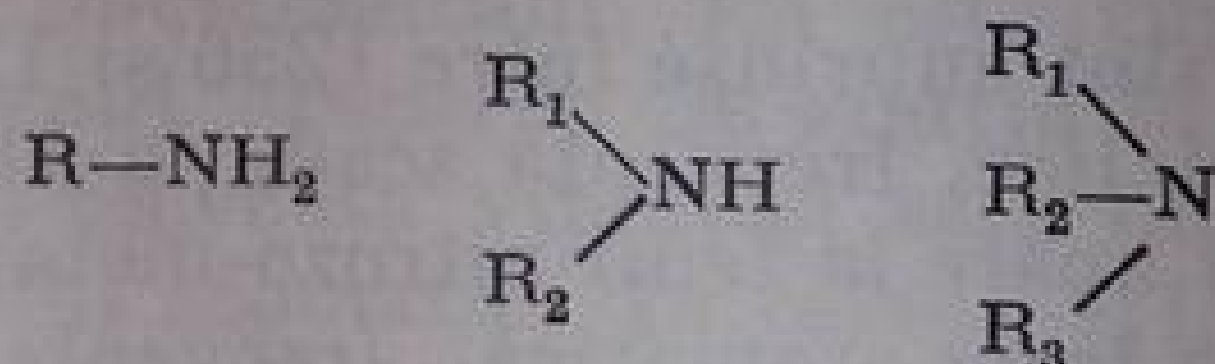
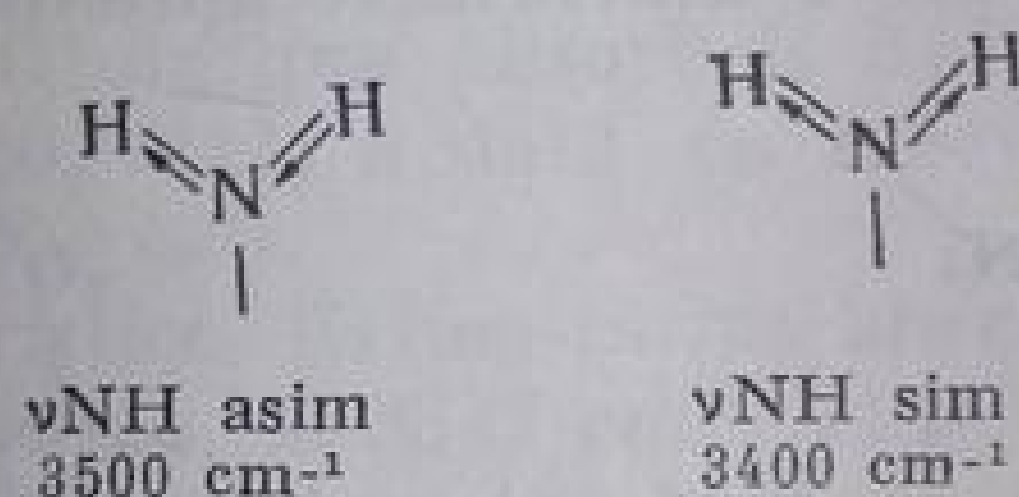


Fig. III. 81. Spectrul infraroșu al anilinei în regiunea vibrațiilor de valență N—H .



Legăturile NH din amine prezintă unele proprietăți comune cu grupa OH . Din această cauză au loc uneori suprapuneri între absorbțiile celor două grupe, care împiedică identificarea lor. Datorită caracterului mai puțin electronegativ al azotului față de al oxigenului, legăturile de hidrogen N—H...N sînt mai slabe și deplasările de frecvență de la pozițiile normale sînt mici (maximum 100 cm^{-1}). (Aceste deplasări sînt numai cu puțin mai mari decât cele care au loc la modificările stării fizice a probelor.) Față de frecvența vibrației νOH , frecvențele vibrațiilor νNH sînt mai joase. În soluții diluate, vibrațiile celor două grupe (neasociate) pot fi ușor distinse; în soluții concentrate, deosebirea lor este mai dificilă. În această regiune absorb, de asemenea, și amidele asociate prin legături de hidrogen. În fig. III. 81 este redat spectrul infraroșu al anilinei în regiunea $3000\text{—}3600\text{ cm}^{-1}$, folosind o soluție diluată de tetraclorură de carbon; se remarcă benzile ascuțite ale vibrației grupei NH_2 .

a. **Vibrații de valență N—H.** 1. *Amine primare.* Cele două moduri de vibrație de valență ale grupei NH_2 din aminele primare produc două benzi, la $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.



Banda cu frecvență mai înaltă de la aproximativ 3500 cm^{-1} (fig. III. 81) corespunde vibrației de valență asimetrică, iar cealaltă, cu frecvența de aproximativ 3400 cm^{-1} , corespunde vibrației simetrice. Între cele două frecvențe s-a stabilit următoarea relație empirică:

$$\nu_{\text{sim}} = 345,5 + 0,876 \nu_{\text{asim}} [\text{cm}^{-1}]$$

Abaterile de la această relație nu depășesc $4,8\text{ cm}^{-1}$ [32].

Frecvența vibrațiilor NH_2 este dependentă de natura radicalului hidrocarbonat.

Aminele alifatică au frecvențe mai joase și absorbții mai slabe decât aminele aromatice (tabela III. 114).

Tabela III.114

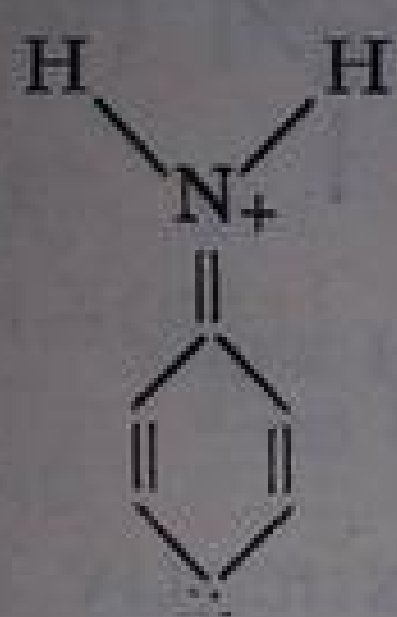
Frecvențe νNH_2 în amine primare [33]

Amina	Soluție în CCl_4		În stare de vapori	
	ν_{asim}	ν_{sim}	ν_{asim}	ν_{sim}
Metil-amină	3398	3344	3425	3360
<i>n</i> -Propil-amină	3390	3322	3410	3342
Izopropil-amină	3383	3319	3434	3332
<i>n</i> -Butil-amină	3387	3324	3412	3348
Anilină	3481	3394	3407	3416
α -Naftil-amină	3472	3390	3478	3401
β -Naftil-amină	3475	3390	3484	3407

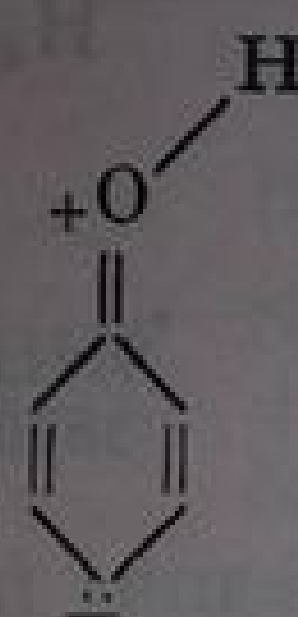
În afară de primul termen al seriei, metil-amina, care are frecvența mai înaltă, termenii seriei omologe a aminelor primare alifatică au cele două absorbții (în soluție) la 3387 ± 5 și $3322 \pm 5\text{ cm}^{-1}$; în stare de vapori, frecvențele corespunzătoare apar la 3425 ± 15 și $3340 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Aminele primare aromatice absorb la frecvențe mai înalte; în soluție benzile apar la 3476 ± 5 și $3391 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, iar în stare de vapori, la 3487 ± 10 și $3408 \pm 10\text{ cm}^{-1}$.

Creșterea frecvenței de vibrație a legăturii NH la trecerea din seria alifatică în cea aromatică este caracteristică grupei NH_2 ; această comportare este opusă față de a grupei OH sau a altor grupe care se conjugă cu inelul aromatic. Ambele grupe (NH_2 și OH) au efecte electronice identice ($-I$ și $+E$) și participă la conjugare cu formarea unor structuri de tipul (270) și (271) în care atomul de azot, respectiv de oxigen, se pozitivează. Ar fi de așteptat, la prima vedere, un paralelism în variația constantelor de forță ale legăturilor NH și OH. În fenol, efectele electronice determină într-adevăr

micșorarea constantei de forță (fenolii au frecvența vibrației νOH mai joasă decât alcoolii) (tabela III. 115). La amine, efectul electronic este acoperit de un efect de hibridizare care predomină. În aminele alifaticе, atomul de azot cu configurație piramidală are o hibridizare aproape sp^3 . Variația constantei



(270)



(271)

de forță în funcție de structura locală (atomi sau grupe învecinate) are același sens ca în alcooli. La aminele aromatice, însă, în urma conjugării (270), are loc o modificare parțială a stării de hibridizare a atomului de azot care tinde spre hibridizare sp^2 ; aceasta are ca efect mărirea caracterului s al legăturii N—H ; legătura devine mai strînsă și frecvența vibrației legăturii N—H respective crește (v. legături bogate în componenta s , cicluri mici tensionate).

Tabela III.115

Constante de forță în legături O—H și N—H [34]

Legătura O—H	$k \cdot 10^{-5}$ dyn/cm	Legătura N—H	$k \cdot 10^{-5}$ dyn/cm
H_2O	7,76	NH_3	6,38
CH_3OH	7,54	CH_3NH_2	6,40
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7,36	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	6,31
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	7,35	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$	6,08
$(\text{CH}_3)_3\text{C—OH}$	7,26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	6,54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	7,27	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	6,55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	7,25	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	6,50
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	7,26	$\text{CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	6,45
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—OH}$	7,25		

În aminele alifaticе și aromatice, intensitatea benzii νNH_2 simetrice este mult mai mare decât a benzii νNH_2 asimetrice, fapt explicabil prin variația dipolmomentului legăturilor NH_2 la care pot contribui și electronii ne-participanți [33].

Frecvența vibrațiilor NH_2 din aminele aromatice substituite în nucleu variază liniar cu o serie de constante termodinamice și cinetice ale aminelor, cum sînt: constanta cinetică σ -Hammett [35] (v. și [16]) sau bazicitatea [36—38].

2. *Amine secundare* R—NH—R . În soluție diluată, aminele secundare prezintă o singură bandă de absorbție νNH între 3300 și 3550 cm^{-1} . La concentrarea soluției apare și o a doua bandă, cu frecvență mai joasă, a formei asociate prin legături de hidrogen.

Frecvența ν_{NH} în aminele secundare alifatice este cuprinsă între 3310 și 3350 cm^{-1} ; intensitatea benzii este foarte mică [32]. La aril-alkil-amine Ar-NH-R și diaril-amine Ar_2NH frecvența crește până la 3430–3450 cm^{-1} . Astfel, metil-anilina și etil-anilina absorb la 3430 cm^{-1} [30, 39], iar difenil-amina, la 3433 cm^{-1} [40, 41]; o dată cu frecvența crește și intensitatea benzilor respective ($\epsilon=30\cdots 50$).

3. *Amine secundare ciclice*. Etilen-imina absoarbe la 3450 cm^{-1} în soluție de CCl_4 [42, 43], iar piperidina, la 3347 cm^{-1} [43, 44]. În stare solidă, frecvențele sînt mai joase. Pirolidina absoarbe la 3125 cm^{-1} (KBr) [45], iar etilen-imina, la 3341 cm^{-1} [46]. Frecvența și intensitatea benzii ν_{NH} din aminele secundare, făcînd parte dintr-un sistem heterociclic aromatic, depind de caracterul inelului heterociclic respectiv și de polaritatea heteroatomului.

b. **Legături de hidrogen în amine**. Trecerea aminelor din faza de vapori în stare lichidă sau solidă este însoțită de scăderea frecvenței ν_{NH} . Deplasarea, datorită asociației intermoleculare prin legături de hidrogen, nu depășește 100 cm^{-1} și este deseori de același ordin de mărime cu deplasările provocate prin înlocuirea dizolvantului sau prin schimbări ale stării de agregare care nu sînt însoțite de asociere. Din aceste cauze, interpretarea spectrelor infraroșii în raport cu formarea legăturilor $\text{N-H}\cdots\text{N}$ a făcut obiectul multor discuții.

Se poate considera că, în dizolvanți nepolari (benzen, tetraclorură de carbon etc.), aminele sînt neasociate; de exemplu, se admite că prin concentrarea soluțiilor de anilină și chiar prin trecerea la lichid pur nu au loc asocieri [47]. În cazul difenil-aminei, care conține un atom de hidrogen mai acid, se observă o deplasare de circa 30 cm^{-1} a benzii ν_{NH} la trecerea din soluție în stare solidă.





Tendința slabă de asociere a aminelor se datorește polarității mai puțin pronunțate a legăturii N-H . Creșterea acidității hidrogenului cum este cazul la difenil-amină, și mai ales în sistemele heterociclice cu inel de cinci atomi (pirol, imidazol, indol) face ca, în condiții adecvate, să apară fenomenul de asociere [48]. Grupa N-H formează legături de hidrogen cu alcoolii. S-a constatat că deplasarea frecvenței este proporțională cu exponentul de bazicitate pK_b al aminei [49, 50]. Tendința de asociere între amină și compusul hidroxilic crește cu aciditatea grupei OH [51]. La aminele alifatice, capacitatea de donator de electroni a acestora față de CH_3OD rezultă din diferența $\Delta\nu_{\text{OD}}$ redată în tabela III. 116. Drept etalon s-a luat frecvența $\nu_{\text{OD}} = 2689 \text{ cm}^{-1}$ din CH_3OD [52].

Tabela III.116

Deplasări de frecvență ($\Delta\nu_{\text{OD}}$) la asocierea amină + CH_3OD

Amina asociată	ν_{OD} asociat	$\Delta\nu_{\text{OD}}$	pK_b
<i>n</i> -Butil-amină	2454	235	10,61
<i>n</i> -Propil-amină	2439	250	10,59
Di- <i>n</i> -butil-amină	2449	240	11,31
Dietil-amină	2421	268	10,98
Diizopropil-amină	2431	258	11,05
Tri- <i>n</i> -butil-amină	2446	243	9,93
Trietil-amină	2400	289	10,78

Capacitatea de donator de electroni a aminelor ciclice variază cu mărimea inelului. Astfel, valorile obținute față de CH_3OD în soluție 0,1 m sînt redată mai jos [38]:

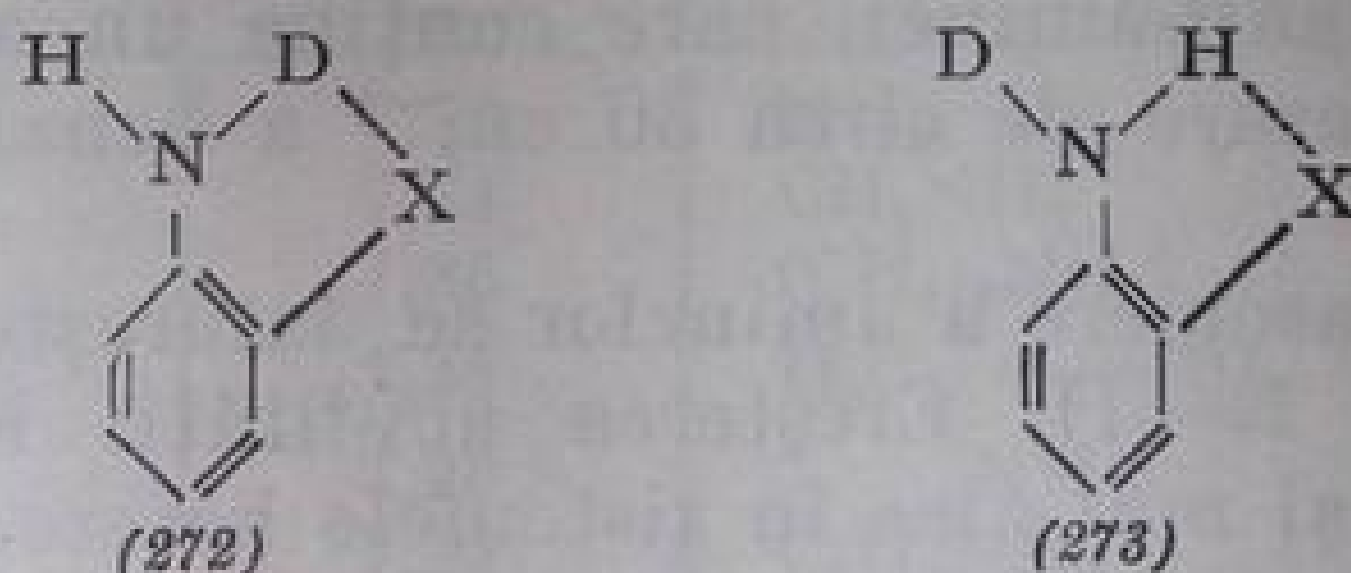
				
$\nu\text{OD}, \text{cm}^{-1}$	2468	2430	2427	2430
$\Delta\nu\text{OD}, \text{cm}^{-1}$	221	259	262	259
$pK_b^{(25^\circ)}$	8,04	11,29	11,27	11,22

Inelul de trei atomi din etilen-imină este donorul cel mai slab și baza cea mai slabă față de proton, în apă.

Asocierea legăturii NH cu grupe cetone scade frecvența la 3220—3240 cm^{-1} [53].

La o serie de amine aromatice substituie apar mai multe benzi în regiunea νNH , care au fost atribuite, în unele cazuri, legăturilor N—H asociate. Astfel sînt, de exemplu, β -naftil-amina, 2-amino-antrachinona sau *o*- și *m*-clor-anilinele, *p*-fenilen-diamina, *p*-nitro-anilina etc. [54, 55].

Pentru dovedirea unei izomerii conformaționale în aminele aromatice substituie în poziția *orto* s-au utilizat aniline parțial deuterate RNHD . Izomerii conformaționali *cis* și *trans* (272) și (273) prezintă două benzi νNH și două benzi νND , caracteristice aminelor primare.

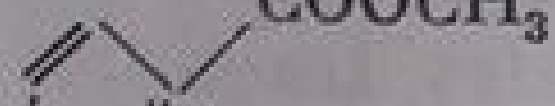





În compușii cu $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3$ și F s-a observat o singură absorbție normală. La *o*-terț-butil-anilină apare o scindare a benzii (tabela III. 117) [56].

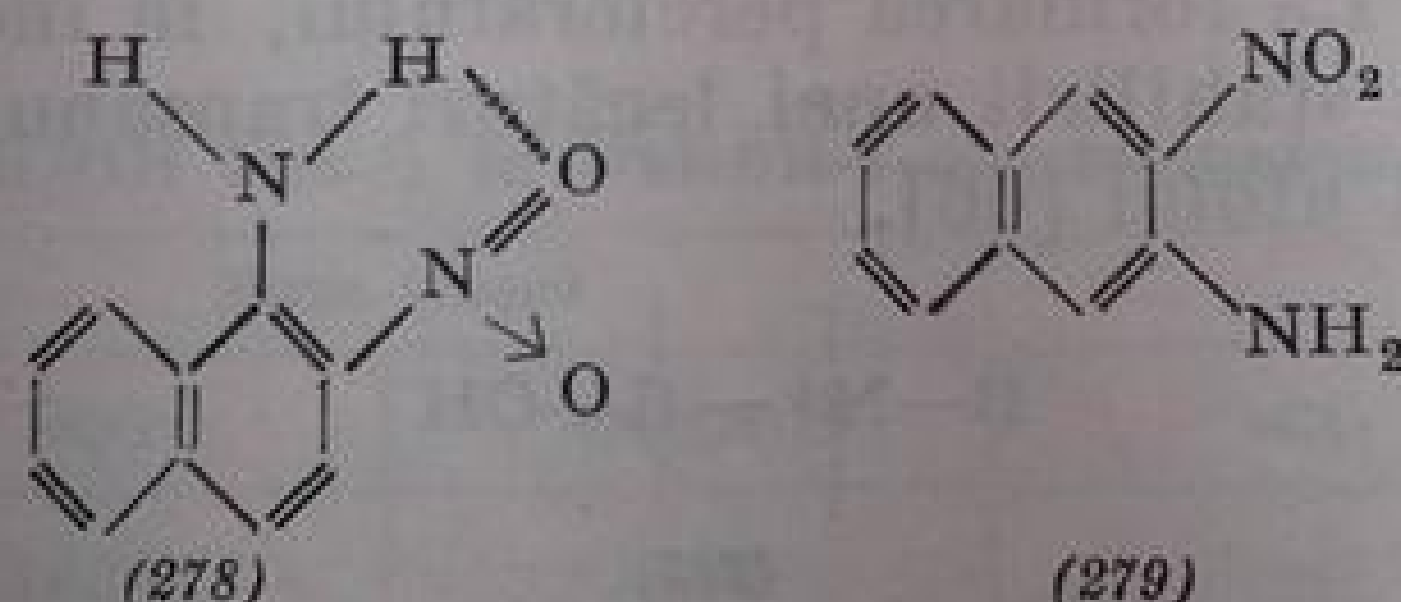
Tabela III.117

Frecvențe caracteristice în $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2, \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHD}, \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ND}_2$

Substituentul X	Vibrația $\nu\text{N}-\text{H}$			Vibrația $\nu\text{N}-\text{D}$		
	νNH_2		νNHD	νND_2		νNDH
	asim	sim		asim	sim	
2-terț-Butil	3493	3402	3470 3425	2609	2492	2562 2531
2-terț-Butil-5-clor	3503	3408	3476 3433	2616	2494	2571 2537
4-terț-Butil	3479	3394	3432	2597	2485 2455 2443	2534
2 Etil	3480	3397	3436	2598	2485 2456	2538

			
$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$: 1730	1685	1730	—
$\nu_{\text{NH}}, \text{cm}^{-1}$: —	3361	—	3430
(274)	(275)	(276)	(277)

Legătura de hidrogen intramoleculară chelatică, stabilită între grupele NH_2 și NO_2 învecinate din nitro-naftilamină, provoacă modificări caracteristice de frecvență [58]. Astfel, în soluții diluate de α -naftil-amină, banda vibrației νNH asim apare la 3486 cm^{-1} , în timp ce în 1-nitro-2-amino-naftalină se deplasează la 3528 cm^{-1} . Absorbția NH sim scade de la 3412 cm^{-1} la 3378 cm^{-1} ; concomitent se modifică și frecvența νNO_2 de la 1340 cm^{-1} . În acest caz, conjugarea chelatică stabilizează structura (278).

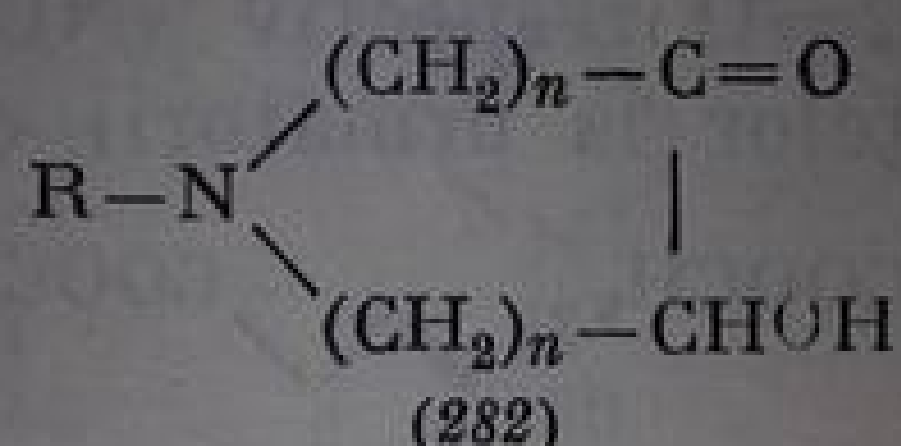


Deplasări mari se observă în compuși chelatici ai β -amino-cetonelor α,β -nesaturate [59].

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array} & \begin{array}{c} |\delta^+ \\ \text{N}: \end{array} & \begin{array}{c} | \\ \cdots \cdots \text{C}=\ddot{\text{O}}: \\ | \end{array} & \begin{array}{c} \delta^- \\ \ddot{\text{O}}: \end{array} \\ (280) & & & \end{array}$$

Bibliografia la pag. 398—401

azaciclanolone (amino-aciloine) (282) cu inele de opt pînă la 23 atomi de carbon ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) au arătat că prezența interacțiunilor transanulare este dependentă de mărimea inelului și de volumul substituentului R de la azot [62—65]. Frecvențele observate sînt redată în tabela III.118.



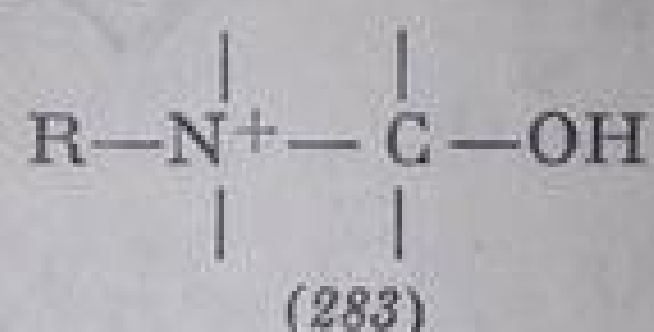
1-Alchil-1-azaciclanolonele cu inele de 7,11,13,15,17,19,23 atomi de carbon absorb normal, la $1700-1710\text{ cm}^{-1}$. În compușii cu inele de 8,9

Tabela III.118

Frecvențe νCO și $\nu\text{NH/OH}$ (cm^{-1}) în 1-azaciclanolone

Compusul			Baza liberă		Perclorat	
R	n	Numărul atomilor din inel	νCO	νOH	νCO	$\nu\text{NH/OH}$
C_6H_5	2	7	1701	3458	—	—
CH_3	3	9	1666	3410	—	3440
C_2H_5	3	9	1671	3428	—	3425
CH_3	4	11	1700	3462	1710	3480
C_2H_5	4	11	1705	3470	—	—

și 10 atomi frecvențele νCO sînt mai joase; scăderea este atribuită unei interacțiuni de tipul (280). La formarea percloratului, în inelul de 9 atomi banda νCO dispăre din cauza stabilirii unei legături transanulare (283); absorbția re apare la inelul de 11 atomi [66].



Același efect îl prezintă și alte sisteme mai complicate. În compusul (284), frecvența νCO scade la 1664 cm^{-1} , iar în percloratul respectiv dispăre total [67].

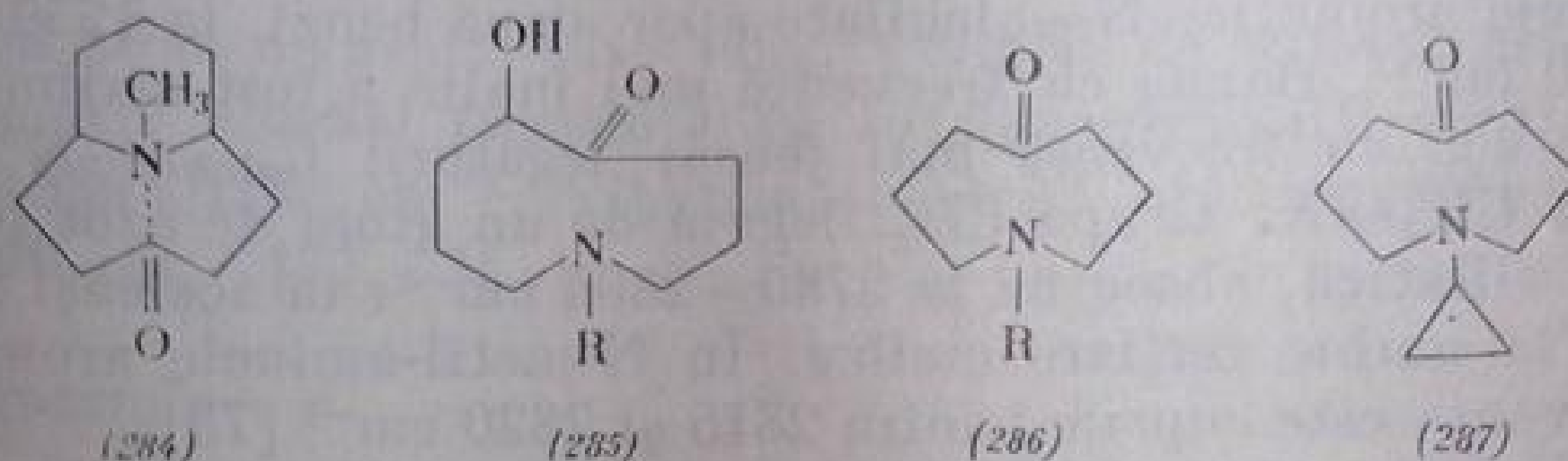
Este interesant efectul exercitat de volumul substituentului R de la azot asupra interacțiunilor transanulare la inelele de opt și nouă atomi [62, 63].

În cicloina (285), prin mărirea volumului radicalului R de la metil la *terț*-butil, frecvența νCO crește de la 1666 cm^{-1} la 1698 cm^{-1} ; aceasta arată că interacțiunea transanulară dintre grupa $\text{C}=\text{O}$ și $\text{N}-\text{R}$ este împiedicată steric de substituenții cu volum mare. Inelul ciclopropanic are un efect similar ($\nu\text{CO} = 1695\text{ cm}^{-1}$). În perclorații respectivi se formează legături covalente

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{N}^+-\text{C}-\text{OH} \\
 | \quad |
 \end{array}$$
 numai la compușii cu $R = CH_3, C_2H_5, (CH_3)_2CH$; în percloratul compusului (285) cu $R = \text{terț-butil}$, frecvența νCO apare normal la

1706 cm^{-1} . Variația frecvenței în funcție de substituenți este redată în tabela III.119.

În amino-cetona (286) cu inel de opt atomi în care $R = \text{CH}_3$, frecvența νCO este de 1683 cm^{-1} ; în perclorat absorbția νCO nu apare, iar banda νOH este situată la 3380 cm^{-1} ; (structura tip 281). În compuşii (285) și (286) în care R este un rest ciclopropil [de exemplu (287)], se observă de asemenea o micșorare a efectului transanular (frecvența $\nu\text{CO} = 1695 \text{ cm}^{-1}$, în timp ce la $R = \text{ciclohexil}$ este de 1687 cm^{-1}).



d. **Vibrații de deformare N—H.** În spectrele infraroșii ale aminelor primare, benzile vibrațiilor de deformare NH sînt situate la 1560—1640 cm^{-1} (deformație în plan) și 650—900 cm^{-1} (deformație în afara planului) [68].

Aminele primare absorb între 1590 și 1640 cm^{-1} . La aminele aromatice banda este dificil de identificat, deoarece se suprapune cu benzile inelului aromatic; *o*-clor-anilina absoarbe la 1613 cm^{-1} , în timp ce *m*-clor-anilina are două benzi în această regiune (1613 și 1597 cm^{-1}).

Tabela III.119

Frecvențe νCO și $\nu\text{NH/OH}$ (cm^{-1}) în 1-alehil-1-azacielanolone (285) și perclorați

R	Baza liberă		Perclorat	
	νCO	$\nu\text{NH/OH}$	νCO	$\nu\text{NH/OH}$
CH_3-	1666	3410	—	3440
C_2H_5-	1671	3428	—	3425
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	1691	3465	—	3435, 3285
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	1698	3480	1706	3331
$\text{Cyclopropyl}-$	1695	—	—	—

La asociere, frecvența vibrației de deformare manifestă o ușoară creștere [69]. Banda vibrației în afara planului apare la toate aminele între 650 și 900 cm^{-1} și este de obicei largă [70].

În aminele secundare alifatică și ciclice, absorbția δNH_2 , foarte slabă, este greu de identificat; regiunea probabilă este cuprinsă între 1490 și 1580 cm^{-1} . La aminele secundare aromatice absorbția se confundă cu vibrația de inel din această regiune. Prin deuterare s-a stabilit o bandă la 1510 cm^{-1} care ar putea fi atribuită unei vibrații δNH cuplată cu vibrația νCN [71].

e. **Vibrații de valență C—N.** Frecvența vibrației $\nu\text{C—N}$ nu diferă de a legăturilor C—C; intensitatea este însă mai mare. În seria alifatică se atribuie acestei vibrații o bandă de intensitate medie între 1028 și 1190 cm^{-1} [18, 72].

Aminele terțiare prezintă două absorbții. Aminele secundare prezintă o bandă între 1095 și 1190 cm^{-1} [18, 72].

În aminele aromatice frecvențele sînt mai înalte din cauza măririi ordinului legăturii C—N datorită conjugării cu inelul aromatic [18, 71].

În funcție de structura aminei, banda apare în următoarele regiuni:

	cm^{-1}
amine primare	1250—1340
amine secundare	1250—1350 (1241—1262)
amine terțiare	1310—1360

La aminele aromatice N—alchilate apar două benzi, la 1250—1360 cm^{-1} și 1180—1280 cm^{-1} . Banda cu frecvență mai înaltă a fost atribuită legăturii C_{aril} —N, iar cea cu frecvență mai joasă, legăturii C_{alchil} —N [69].

f. **Grupa CH_3 —N.** Grupa CH_3 , legată de un atom de azot (CH_3 —NHR) într-o amină alifatică, absoarbe la 2780—2805 cm^{-1} ; în aceleași limite apare absorbția și la amine terțiare ciclice. În N-metil-aminele aromatice (Aril-NHCH_3) frecvența este cuprinsă între 2815 și 2820 cm^{-1} [73].

Grupa dimetil-amino $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ — se identifică ușor prin două absorbții specifice, la 2810—2825 cm^{-1} și 2765—2775 cm^{-1} , avînd coeficienți de extincție (ϵ) de 100—180 și 125—215. În afară de aceasta apare o absorbție slabă ($\epsilon = 25...45$) la 2730 cm^{-1} . Dacă grupa dimetil-amino este legată de un rest aromatic, $\text{Aril-N}(\text{CH}_3)_2$, apare o singură absorbție la aproximativ 2800 cm^{-1} cu $\epsilon = 60...70$.

E. DERIVAȚII AMINELOR

a. Sărurile aminelor

Din punct de vedere vibrațional, grupa $-\text{NH}_3^+$ din sărurile aminelor primare prezintă o analogie cu grupa $-\text{CH}_3$; o bandă largă, intensă, la circa 3020 cm^{-1} — banda de amoniu — corespunde vibrațiilor νNH_3^+ simetrice și asimetrice. Absorbția aceasta se suprapune cu cele datorite vibrațiilor de valență CH. La aproximativ 2500 cm^{-1} apare uneori o bandă de intensitate medie (atribuită unei armonici).

Vibrațiile de deformație δNH_3^+ asimetrice și δNH_3^+ simetrice sînt identificate prin absorbțiile de la 1570—1600 cm^{-1} și aproximativ 1500 cm^{-1} ; ele se deosebesc greu mai ales la compușii aromatici.

Sărurile aminelor secundare și terțiare conțin grupele $>\text{NH}_2^+$ și $>\text{NH}^+$ și se caracterizează printr-o absorbție largă, cuprinsă între 2250 și 2700 cm^{-1} . Pentru identificarea acestor grupe este necesară studierea vibrațiilor de deformație din regiunea 1600 cm^{-1} .

Sărurile cuaternare R_4N^+ nu au frecvențe caracteristice în infraroșu.

b. Aminoxizi

Vibrația legăturii N—O din aminoxizii alifatici $\text{R}_3\text{N}\rightarrow\text{O}$ produce o absorbție foarte intensă la 950—970 cm^{-1} [74].

Aminele terțiare heterociclice absorb la frecvențe mult mai înalte (1200—1300 cm^{-1}); poziția benzii, în aceste structuri, este dependentă de efectul electronic al substituentului din nucleu (v. Combinații heterociclice [75]. Creșterea frecvenței se atribuie măririi ordinului legăturii $\text{—N—}\ddot{\text{O}}:$ prin contribuția mai mare a structurii N=O .

c. Nitramine

Grupa funcțională a nitraminelor este constituită dintr-o grupă nitro legată de un atom de azot: —N—NO_2 . Vibrația de valență asimetrică νNO_2 are aproximativ aceeași frecvență ca în nitro-derivații hidrocarburilor, și anume de 1530—1580 cm^{-1} . Vibrația simetrică are frecvențe cuprinse între 1260 și 1290 cm^{-1} [76, 77].

d. Nitrozamine

Vaporii de alchil-nitrozamine monomere $\text{R}_2\text{N—N=O}$ absorb intens la 1490 cm^{-1} . În soluție de CCl_4 , frecvența scade la 1450 cm^{-1} [78—81]. În stare lichidă, forma dimerizată produce o absorbție la 1300 cm^{-1} , în regiunea vibrațiilor $\text{N}^+\text{—O}^-$ din aminoxizii heterociclici în care contribuția unor structuri limită cu legături duble N=O este relativ mare (v. și Dimerii nitrozo-derivaților):



F. AZOMETINE

Azometinele R—CH=N—R' (baze Schiff) prezintă absorbții în regiunea dublei legături, între 1630 și 1690 cm^{-1} , datorite grupei C=N . În limitele de mai sus, frecvența $\nu\text{C=N}$ din azometine depinde de natura radicalului R și R' (v. tabela III.120) [82, 83].

Intensitatea benzilor este variabilă; ea crește ușor la ramificarea catenei. În compușii conjugați, frecvența scade, iar intensitatea absorbțiilor devine mai mare.

În seria azometinelor în care R și R' sînt radicali alchil sau izoalchil, frecvența este cuprinsă între 1664 și 1672 cm^{-1} . Lungimea catenei sau gradul de ramificare nu influențează prea mult vibrația.

În fenil-alchil-derivați conținînd grupa fenil neconjugată cu legătura C=N , frecvența scade puțin (1653—1669 cm^{-1}) indiferent dacă fenilul corespunde radicalului R sau R'.

Tabela III.120

Frecvențe $\nu\text{C=N}$ în azometine R—CH=N—R'

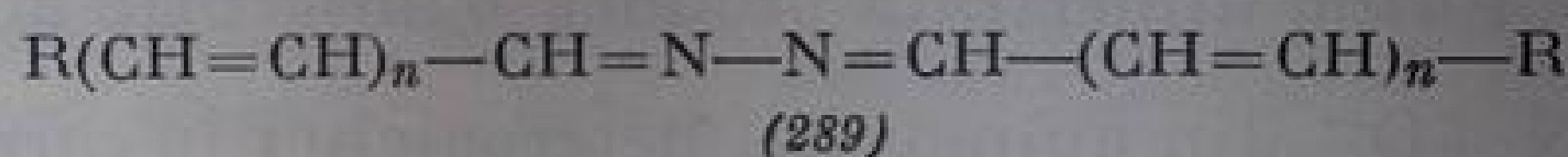
R	R'	$\nu\text{C=N}$, cm^{-1}
Alchil	Alchil	1664—1672
Fenil	Alchil	1629—1656
Fenil-alchil	Fenil-alchil	1653—1669
Fenil	Fenil	1645—1650
Dublă legătură (α , β)	Alchil	1658—1664

Spre deosebire de compușii în care R și R' = alchil, compușii ramificați în α au frecvența puțin mai înaltă decât cei cu catena normală sau cu ramificare în poziții mai îndepărtate.

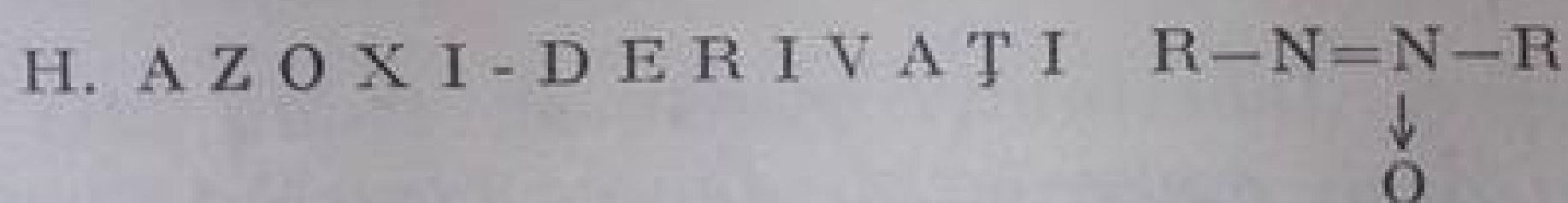
Conjugarea cu inelul aromatic scade frecvența $\nu\text{C}=\text{N}$ la 1645—1650 cm^{-1} . Prin conjugare cu dublele legături $\text{C}=\text{C}$ în azometinele nesaturate, frecvența $\text{C}=\text{N}$ scade ușor (1658—1664 cm^{-1}). Fenomenul este mai accentuat la stiril-derivați.

G. AZINE

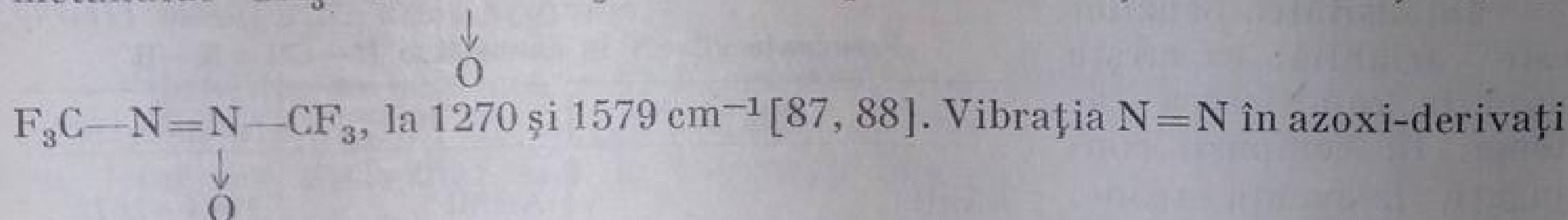
Azinele conțin dubla legătură $\text{C}=\text{N}$. Aldazinele (288), asemănătoare cu azometinele, absorb la 1580—1670 cm^{-1} [84, 85]. Acetaldazina absoarbe la 1664 cm^{-1} (CHCl_3). În spectrul azinelor unor aldehide polienice (289), în care $n=2, 4, 6, 8$ și 10, apar mai multe benzi în regiunea dublei legături, neputându-se distinge vibrația $\nu\text{C}=\text{N}$ de $\nu\text{C}=\text{C}$. Frecvența maximă scade cu creșterea numărului de duble legături conjugate (v. Alchene). Benzile principale (mai intense) au frecvențele la 1600—1650 cm^{-1} și la 1550—1580 cm^{-1} . Aldazina crotonaldehidei are trei benzi, la 1521, 1529 și 1650 cm^{-1} (în CHCl_3).



Vibrația de deformare CH din azinele alifatice produce absorbții în regiunea 1440—1450 cm^{-1} . În azina furfuroolului frecvența este mai mare (circa 1470 cm^{-1}).



Grupa $\text{N} \rightarrow \text{O}$ din azoxi-derivații alifatici produce o bandă la 1250—1316 cm^{-1} , iar legătura $\text{N}=\text{N}$, la 1490—1515 cm^{-1} [86]. În spectrul azoximetanului $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$, benzile apar la 1342 și 1527 cm^{-1} , iar la



la 1270 și 1579 cm^{-1} [87, 88]. Vibrația $\text{N}=\text{N}$ în azoxi-derivați aromatici nu a putut fi identificată din cauza suprapunerii cu benzile aromatice și din cauza intensității slabe a absorbției.



Grupa cromoforă $\text{N}=\text{N}$ se caracterizează în spectrul ultraviolet și vizibil. În spectrul infraroșu, absorbția este slabă și nu apare cu intensitate suficientă nici în molecule asimetrice. S-au observat benzi la 1577 ± 8 cm^{-1} și 1046 ± 14 cm^{-1} în azo-derivații aromatici $\text{aril}-\text{N}=\text{N}-\text{aril}$ [89, 90]. *trans*-Azoben-

zenul absoarbe la 1457, 970 și 750 cm^{-1} , iar *cis*-azobenzenul, la 1330 și 1225 cm^{-1} [91, 92]. Acești doi izomeri au o bandă comună la 927 cm^{-1} , care lipsește la hidrazobenzen [91].

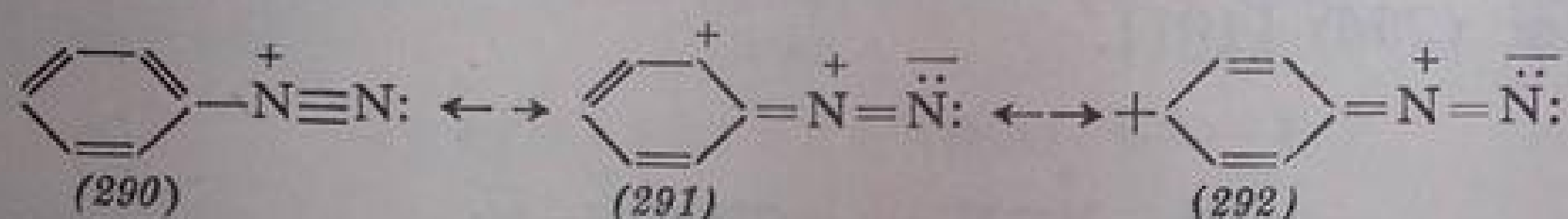
Spectrele azobenzenului și ale compușilor 4,4'-disubstituiți cu halogen, cu grupe metil, etil și metoxi, în diferiți dizolvanți, au constituit obiectul unor încercări de atribuire pe baza simetriilor moleculare [93]. Studiați în lumină polarizată, toți compușii prezintă, în stare solidă, un dicroism evident [94].

J. DIAZO-DERIVAȚI

a. Săruri de diazoniu

Absorbția caracteristică din sărurile de diazoniu este determinată de cationul Aril-N_2^+ .

Repartiția electronică din sărurile de diazoniu este reprezentată prin structurile (290), (291), (292):



Contribuția maximă la starea reală o are structura (290).

De aceea, în sărurile de diazoniu, absorbția grupei CN_2 se plasează în regiunea triplei legături: 2237—2304 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, 2212—2257 cm^{-1} ; $\nu\text{N}\equiv\text{N}$, 2240—2300 cm^{-1}). Poziția benzii este influențată

în primul rând de structura cationului. Schimbarea anionului duce la deplasări pînă la 40 cm^{-1} ; frecvențele cele mai înalte apar la fluoroborați.

În tabela III.121 sînt comparate absorbțiile în infraroșu ale unei serii de săruri de benzen-diazoniu [95, 96].

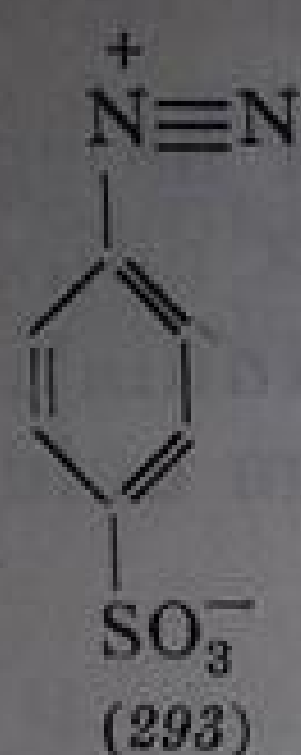
Substituenții atrăgători de electroni favorizează structura (290) făcînd să crească frecvența νN_2 ; efectul este însă slab. O influență considerabilă exercită substituenții cu efect $+E$ puternic. De exemplu,

Tabela III.121

Frecvențe νN_2 în săruri de diazoniu [95, 96]

Cationul de diazoniu	Anionul	Frecvența νN_2 cm^{-1}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$	BF_4^-	2283
	ZnCl_3^-	2268
	FeCl_4^-	2256
	JCl_3	2257
	Cl^-	2252
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	BF_4^-	2283
	ZnCl_3^-	2257
$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	BF_4^-	2306 (2296)
$m\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	BF_4^-	2288
$p\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	BF_4^-	2151
$p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	BF_4^-	2110
$\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	BF_4^-	2296
	ZnCl_3^-	2270

p-dialchil-amino- anilinele diazotate absorb la 2137—2151 cm^{-1} ; această constituie dovada unei deplasări accentuate spre structurile (291) și (292).



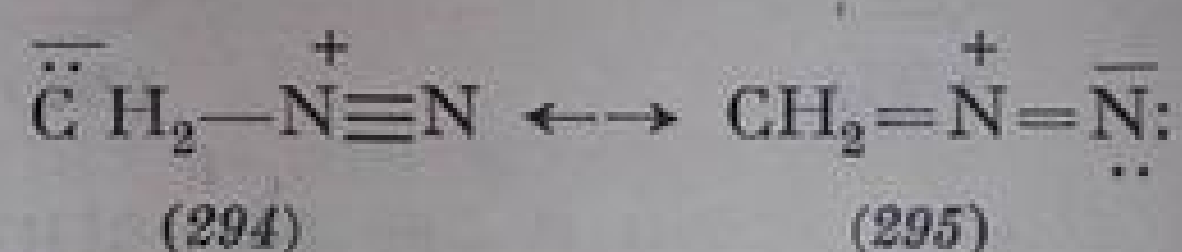
În fluoroboratul de *p*-amino-benzen-diazoniu (2183 cm^{-1}), contribuția structurii (292) este mai mică decât în dialchil-amino-derivați.

În acidul diazo-sulfanilic (293), frecvența de 2273 cm^{-1} corespunde structurii amfionice cu azot triplu legat.

Deplasările considerabile din sarea de diazoniu a *p*-amino-fenolului se datoresc structurii de chinon-diazidă (v. acolo p.391).

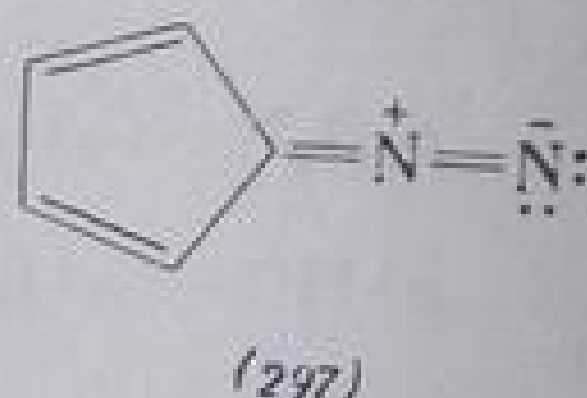
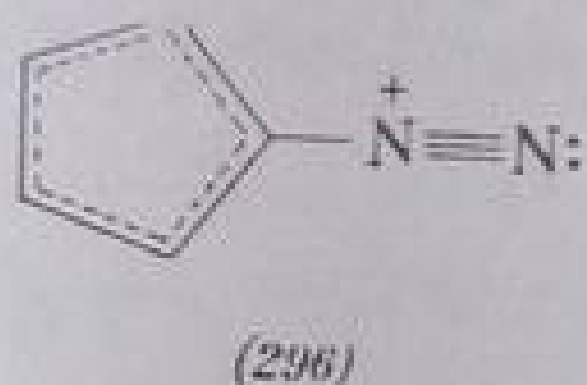
b. Diazo-alcani, diazo-alchene

Primul termen al seriei, diazo-metanul, a fost mult studiat [97—100]. În spectrul diazo-metanului, în stare gazoasă, s-a atribuit vibrației N_2 banda paralelă cu frecvența de 2100 cm^{-1} . În soluție, această bandă apare la 2075 cm^{-1} . Structura electronică a diazo-metanului poate fi reprezentată prin formulele (294) și (295) [101].



Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din diazo-metan cu radicali alchil, frecvența scade. În compuși monosubstituiți $\text{R}-\text{CHN}_2$, frecvența este de 2037—2049 cm^{-1} , iar în cei disubstituiți R_2CN_2 , frecvența este de 2012—2033 cm^{-1} [102]. Frecvențele sînt mult mai joase decât ale diazoderivaților aromatici (aproximativ 2270 cm^{-1}), ceea ce demonstrează caracterul mai slab de triplă legătură al celor doi atomi, deci o contribuție mai mare a structurii (295). Scăderea frecvenței la diazo-derivații secundari se datorește unui efect de masă.

Favorizarea structurilor (294) sau (295) prin substituirea inelului benzenic din fenil-diazometan cu grupe cu efect $-E$ (NO_2) sau $+E$ ($-\text{NR}_2$) duce la deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte, în primul caz, și mai joase, în cel de-al doilea. Diazo-ciclopentadiena (296) absoarbe la 2083 cm^{-1} ; contribuția structurii (297) este evidentă [103].



În tabela III. 122 sînt redată frecvențele caracteristice ale unor diazo-alcani, alături de diazo-cetone și diazo-esteri.

Tabela III.122

Frecvențe caracteristice în diazo-derivați, soluție în CCl₄ [104]

Diazo-derivatul	Frecvența, cm ⁻¹		
D i a z o - a l c a n i ((R ₂ CN ₂))			
CH ₂ N ₂		2075	
CH ₃ CHN ₂		2037	
C ₂ H ₅ CHN ₂		2045	
C ₃ H ₇ CHN ₂		2041	
C ₆ H ₅ CHN ₂		2037	
(C ₆ H ₅) ₂ CN ₂		2024	
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CHN ₂		2049	
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ CHN ₂		2012	
D i a z o - c e t o n e (RCOCHN ₂)			
C ₆ H ₅ COCHN ₂	2092	1621	1360
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ COCHN ₂	2101	1621	1357
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ COCHN ₂	2101	1629	1344
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ COCHN ₂	2092	1647	1366, 1339
α-C ₁₀ H ₇ -COCHN ₂	2088	1629, 1613	1348, 1335
β-C ₁₀ H ₇ -COCHN ₂	2092	1613	1366, 1339
D i a z o - c e t o n e (RCO-CN ₂ -R')			
C ₆ H ₅ COCN ₂ C ₆ H ₅	2062	1623	1350
C ₆ H ₅ COCN ₂ C ₂ H ₅	2062	1613	1348
D i a z o - e s t e r i (N ₂ CHCOOR)			
N ₂ CHCOOC ₂ H ₅	2101	1695	1376, 1348

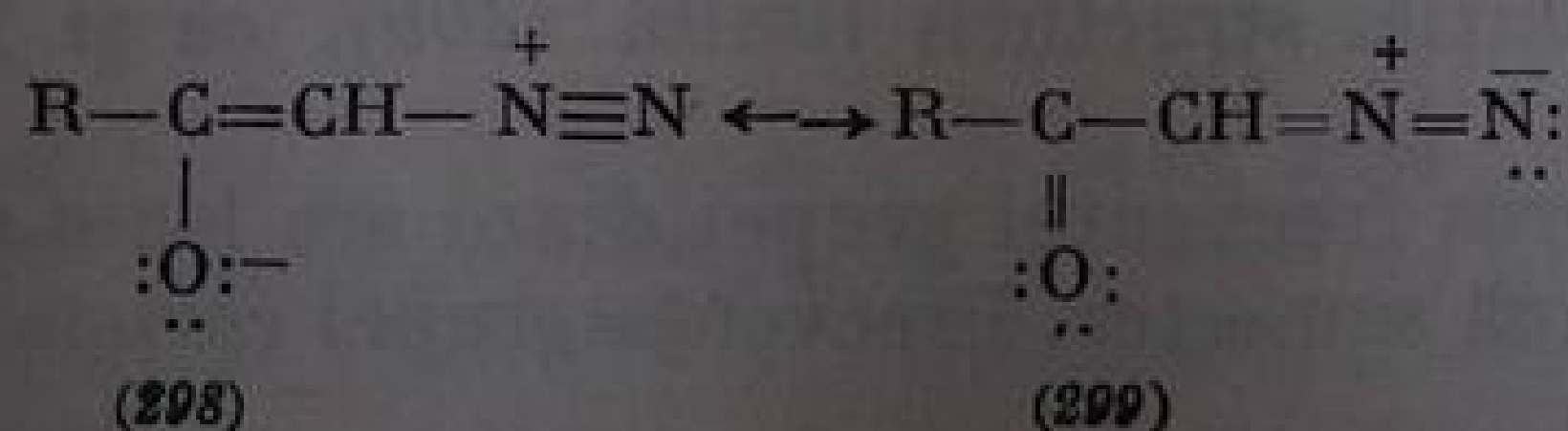
c. Diazo-cetone

Diazo-cetonele se caracterizează prin trei benzi intense, la 2058—2100, 1600—1650 și 1330—1390 cm⁻¹. Prima bandă apare în diazo-cetonele de tipul RCOCHN₂ la 2088—2101 cm⁻¹, iar în RCOCR'N₂, la 2058—2075 cm⁻¹. (Majoritatea compușilor din urmă absorb însă la 2058—2062 cm⁻¹.) Absorbțiile sînt atribuite grupei diazo [104, 105].

Cea de-a doua bandă, atribuită vibrației grupei carbonil, apare între 1600 și 1650 cm⁻¹. În compușii cu R = alchil apare invariabil între 1645—1647 cm⁻¹. (Fac excepție diazo-camforul și diazo-acenaftenona, care prezintă absorbții intense la 1681—1685 cm⁻¹). La R = aril frecvența scade puțin (1605—1629 cm⁻¹).

Toate diazo-cetonele au o a treia bandă intensă între 1333 și 1389 cm⁻¹ (uneori dedublată).

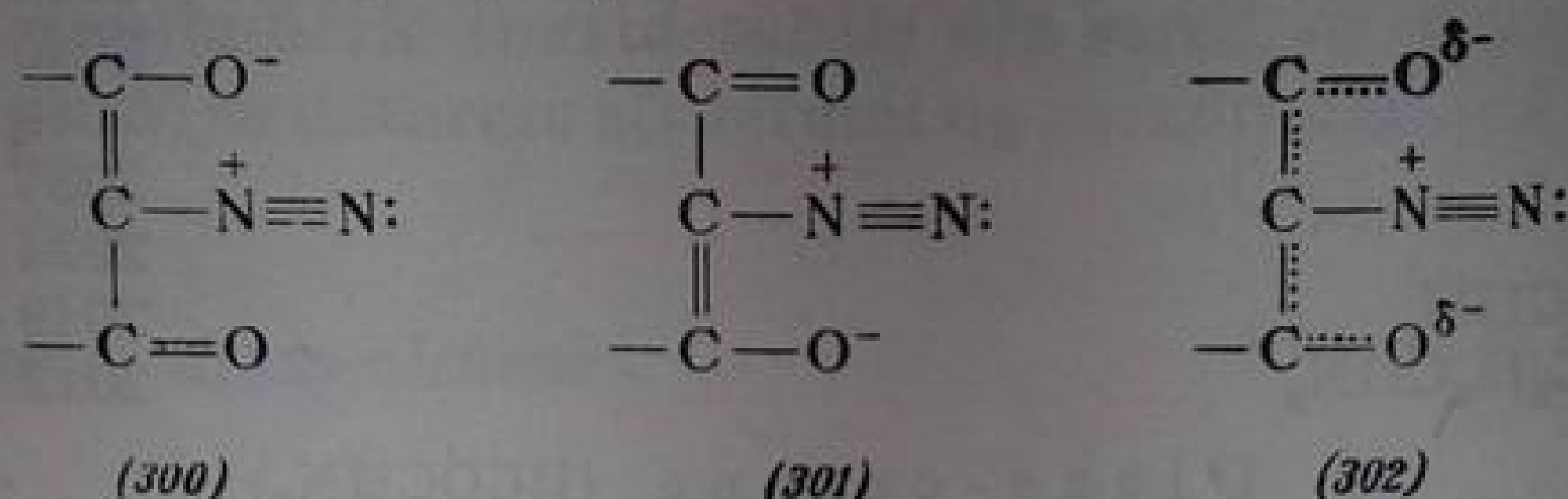
Frecvența νN₂ mai înaltă din diazo-cetone se explică prin contribuția unor structuri (298) la care participă și oxigenul grupei carbonil accentuînd caracterul de triplă legătură din grupa diazo [104].



O dată cu creșterea frecvenței grupei diazo are loc scăderea frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$.

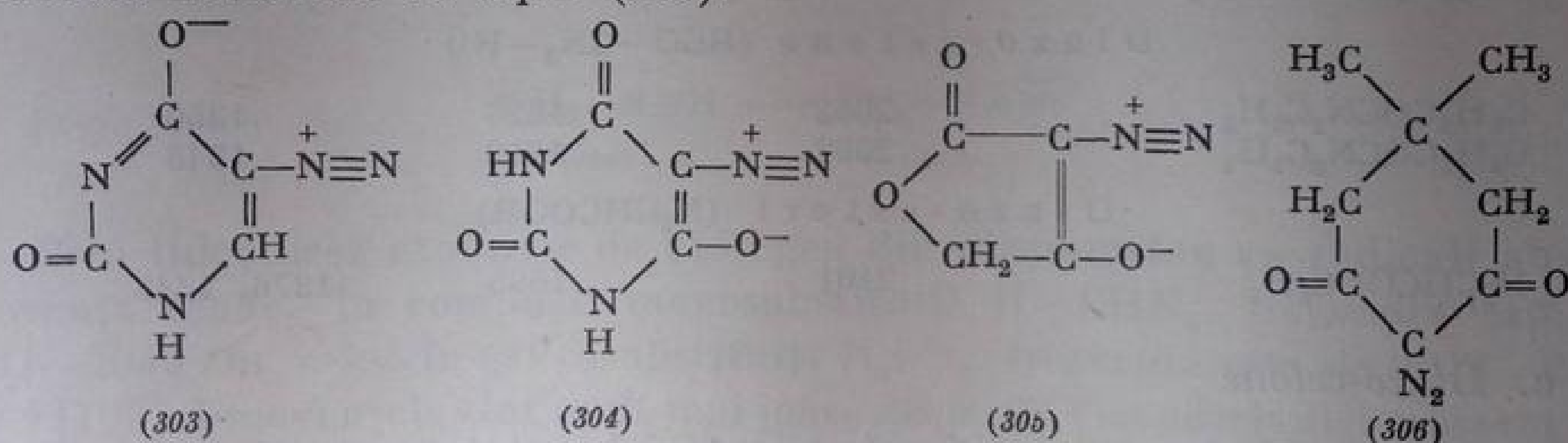
Deplasări în acest sens apar și în *diazo-esteri*. De exemplu, esterul diazo-acetic prezintă absorbții în cele trei regiuni, la 2101 (N_2), 1695 (νCO) și 1348, 1376 cm^{-1} .

În diazo-cetone și diazo-esteri cu mai multe grupe $\text{C}=\text{O}$ în moleculă, din deplasările frecvențelor grupei N_2 și $\text{C}=\text{O}$ se pot aprecia contribuțiile structurilor betainice (300)—(302).

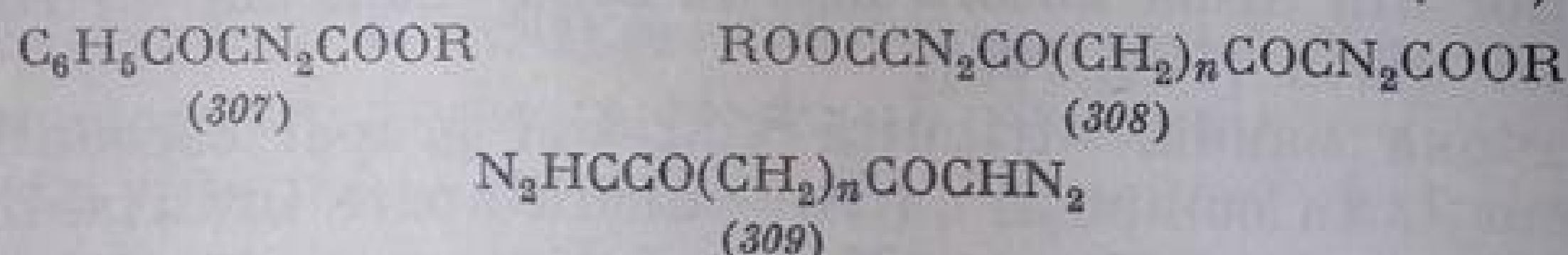


Efectul grupei carbonil din diazo-cetone în favorizarea structurii betainice (300) este mai mare decât al grupei COOR din diazo-esteri.

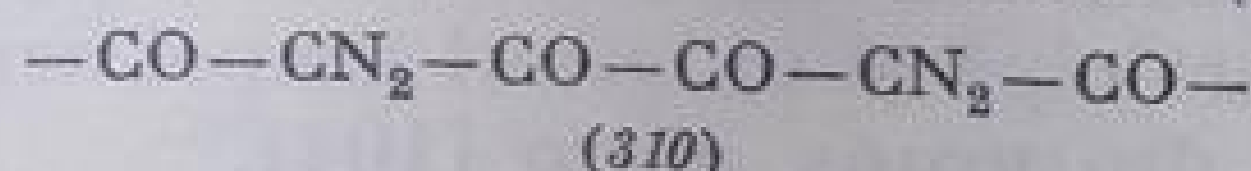
Frecvența cea mai înaltă o are diazo-uracilul (303), acidul diazo-barbituric (304) și acidul diazo-tetronic (305) (2151—2188 cm^{-1}) în care predomină structura betainică de tipul (300).



În diazo-dimetil-dihidrozorcina (306), contribuția structurii (300) scade (2151 cm^{-1} alături de două absorbții distincte la 2193 cm^{-1} și 2257 cm^{-1}). Aceeași situație apare și la esterul benzoil-diazo-acetic (307).



Contribuția structurii (300) scade, de asemenea, la esterii *bis-diazo-β-cetoni* (308), în care $n=4\ldots 7$ (2146—2160 cm^{-1}). *bis-Diazo-cetonele* (309) ($n=4\ldots 7$), cu o singură grupă $\text{C}=\text{O}$ alături de grupa diazo, absorb la limita inferioară a regiunii. Frecvența crește și în compușii cu structurile (310) [corespunzătoare diazo-esterilor (308) și diazocetonele (309) în care $n=0$]

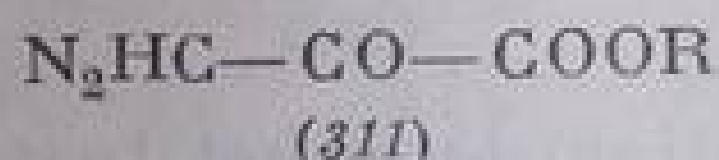


prin mărirea contribuției structurii limită (300), ca și în cazul compușilor (303), (304).

O dată cu creșterea frecvenței grupei diazo are loc o scădere a frecvenței grupei $\text{C}=\text{O}$ din cetonă sau ester. Frecvența grupei carbonil din diazo-cetonele

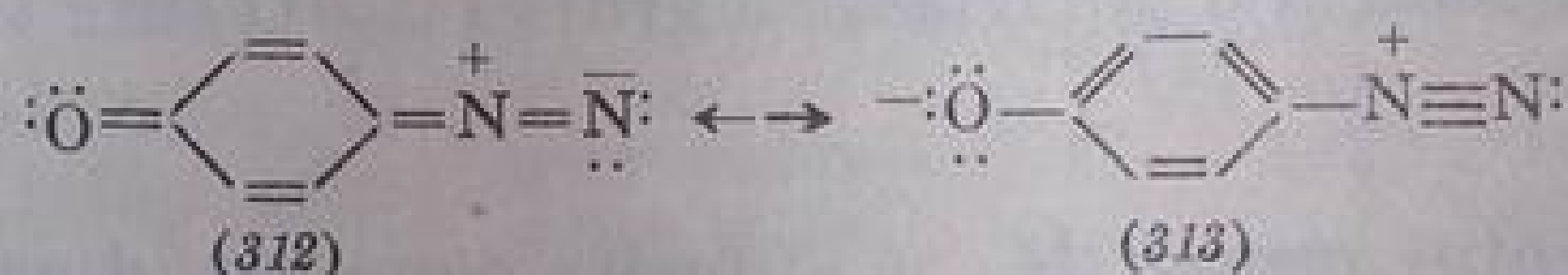
(309) este de $1620-1626\text{ cm}^{-1}$; în esterul benzoil-diazo-acetic (307), sub influența inelului benzenic, frecvența scade la 1618 cm^{-1} . În bis-diazo-ceto-esterii (308), frecvența crește o dată cu creșterea lui n ; astfel pentru $n=4$, $\nu\text{CO}=1650\text{ cm}^{-1}$; $n=7$, $\nu\text{CO}=1667\text{ cm}^{-1}$.

Esterul diazo-piruvic (311), în care grupa diazo nu se află în vecinătatea grupei ester, absoarbe normal (ca diazo-cetonele simple) la 1626 cm^{-1} .



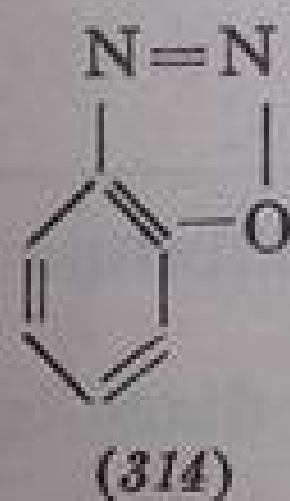
d. *Diazo-fenoli, diazo-naftoli (chinon-diazide)*

Participarea structurilor limită (312) și (313) rezultă din frecvențele



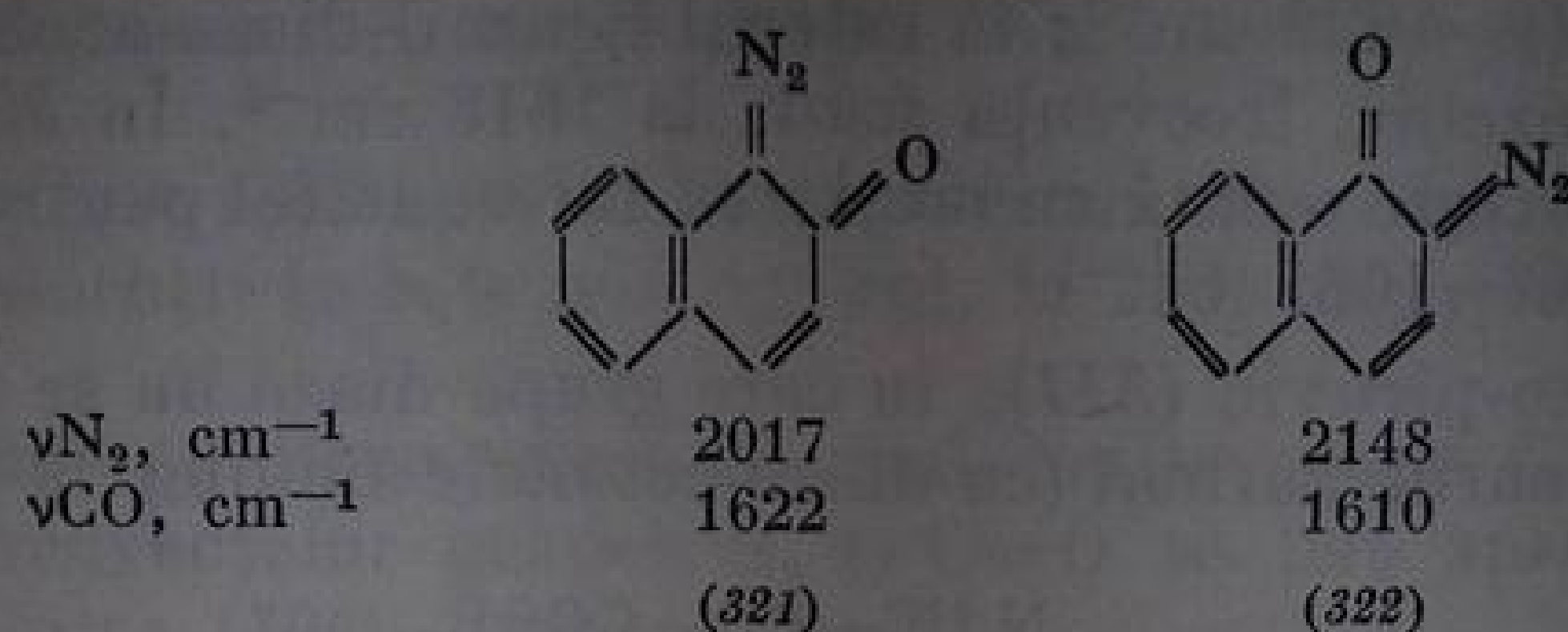
vibrațiilor grupelor N_2 și $\text{C}=\text{O}$. Diazo-fenolii absorb la $2015-2173\text{ cm}^{-1}$ (grupa diazo) și la $1610-1640\text{ cm}^{-1}$ (νCO) [106, 107].

La *o*-chinon-diazide, structurile ciclice de tipul (314):



sînt excluse pe baza absorbțiilor în infraroșu [106, 108].

$\nu\text{N}_2, \text{ cm}^{-1}$	2110	2173	2014
$\nu\text{CO}, \text{ cm}^{-1}$	1618	1618	1618
	(315)	(316)	(317)
$\nu\text{N}_2, \text{ cm}^{-1}$	2175, 2140	2175, 2130	2205, 2158
$\nu\text{CO}, \text{ cm}^{-1}$	1620	1613	1613
	(318)	(319)	(320)



Într-o serie de *o*-chinon-diazide substituie (315)—(322), frecvențele N_2 sînt cuprinse între 2091 și 2200 cm^{-1} . În multe cazuri, benzile sînt scindate în două componente de aceeași intensitate. O bandă slabă apare la 2220 cm^{-1} [105—108].

Grupa $\text{C}=\text{O}$ absoarbe între 1620 și 1640 cm^{-1} (în majoritatea cazurilor, la 1620 cm^{-1}), ceea ce arată o polarizare a grupei $\text{C}=\text{O}$ care tinde spre structura

$$\text{>}\overset{+}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}\text{:}^-$$

Variația frecvenței grupei N_2 în diferiți compuși diazoici este redată în tabela III.123.

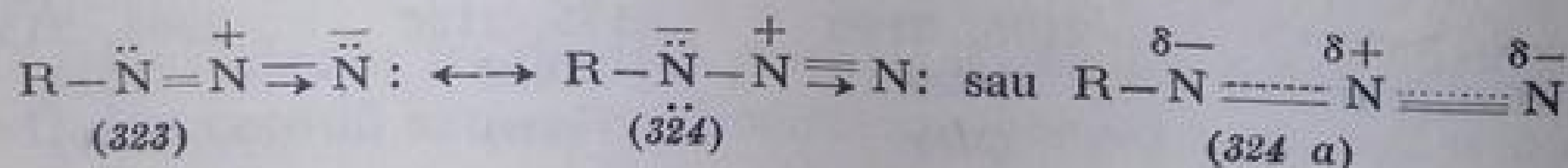
Tabela III.123

Frecvența vibrației de valență N_2 în compuși diazoici [104]

Compusul	Frecvența, cm^{-1}
Săruri de diazoniu aromatice (benzen, naftalină)	2232—2304
Acid diazo-sulfanilic	2268—2283
Diazo-uracil, acid diazo-barbituric, acid diazo-tetronic	2151—2188
Diazo-dimetil-dihidro-rezorcină	
Ester benzoil-diazo-acetic	
Perbromuri de diazoniu	2242—2252
Ester- β , β' -dioxo- α , α' -bis-diazo-carboxilic	2146—2160
$\text{ROOC}-\text{CN}_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{CN}_2-\text{COOR}$	
N, N-dimetil- <i>p</i> -fenilendiamină-diazotată	2141—2151
Azaserină	2146
Diazo-fenoli, 2-diazo-naftoli	2110—2174
bis-Diazo-cetone, $\text{N}_2\text{CHCO}(\text{CH}_2)_n\text{COCHN}_2$	2120—2128
Ester diazo-acetic	2101
Diazo-cetone RCOCHN_2	2088—2101
Diazo-ciclopentadienă	2083
Diazo-metan	2105; 2075
Diazo-cetone ($\text{RCOCHN}_2\text{R}'$ cu R și $\text{R}' = \text{alchil, aril}$)	2058—2062
Diazo-alcani, $\text{R}-\text{CHN}_2$	2037—2049
Diazo-alcani, $\text{R}-\text{CN}_2-\text{R}'$	2012—2033
1-Diazo-naftol	2016

K. A Z I D E

Structura grupei N_3 este reprezentată de formulele (323) și (324):



Grupa N_3 prezintă două moduri de vibrație: simetrică și asimetrică. La azidele anorganice care au structură liniară, vibrația simetrică este inactivă în infraroșu. De exemplu, azida de amoniu în stare cristalină absoarbe la 2050 cm^{-1} (νN_3 asim), fără a prezenta vreo absorbție în regiunea vibrației simetrice [109].

În azidele organice, vibrația νN_3 asim are frecvențe cuprinse între 2083 și 2140 cm^{-1} . Vibrația simetrică produce absorbții mult mai variabile ca poziție, și anume între 1256 și 1351 cm^{-1} [110—113].

Metil-azida are o bandă intensă la 2141 cm^{-1} și una mai slabă la 1351 cm^{-1} [111]. La termenii superiori frecvența scade puțin: *n*-butil-azida absoarbe la 2083 și 1256 cm^{-1} , iar *n*-decil-azida, la 2092 și 1256 cm^{-1} . Ciclopentil-azida și benzil-azida absorb, ca și *n*-butil-azida, la 2083 și 1256 cm^{-1} [112,113]. Trifenil-metil-azida absoarbe la 2103 și 1258 cm^{-1} [113a] (fig. III.82).

În azidele aromatice, frecvența variază cu poziția și natura substituentului din nucleul aromatic (tabela III.124).

Tabela III.124

Frecvențe νN_3 în azide aromatice RN_3 [112, 113a]

R	νN_3 asim	νN_3 sim
Fenil	2114	1287
Trifenil-metil	2103	1258
<i>p</i> -Tolil	2092	1261
<i>p</i> -Brom-fenil	2110	1287
<i>p</i> -Nitro-fenil	2114	1285
<i>m</i> -Clor-fenil	2096	1288
<i>o</i> -Clor-fenil	2088	1297

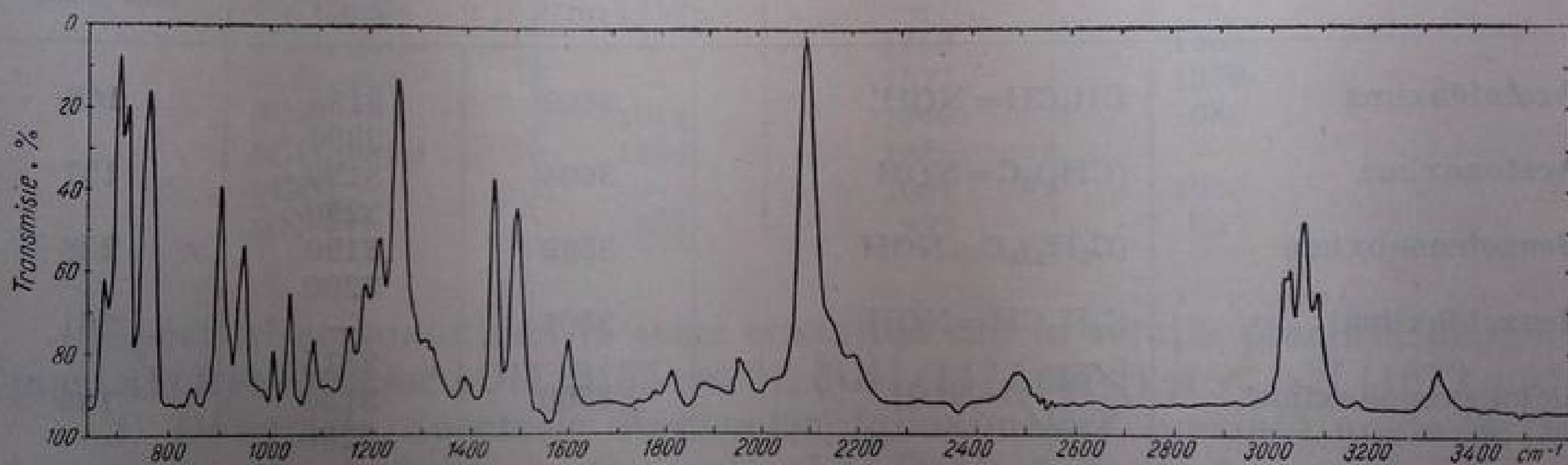


Fig. III. 82. Spectrul infraroșu al trifenil-metil-azidei [113a].

Se remarcă o creștere a frecvenței în ordinea fenil, *p*-brom-fenil și *p*-nitro-fenil-azidă ca urmare a măririi contribuției structurii diazonice (324) (în săruri de diazoniu, 2260 cm^{-1}).

L. O X I M E

Aldoximele și cetoximele se caracterizează prin absorbțiile legăturilor O—H, N—O și C—N din grupa C=N—OH. Frecvențele de vibrații ale acestor legături sînt redată mai jos [114—116]:

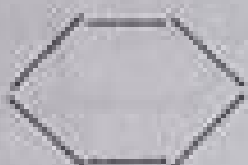
Frecvența:	ν OH neasociat	ν OH asociat	ν C=N	ν N—O
cm^{-1}	3500—3650	3130—3300	1650—1685 1618—1660	930—960

a. **Vibrația de valență νOH .** În oximele compușilor carbonilici alifatici, vibrația νOH neasociat (gaz sau soluție diluată) produce o absorbție la aproximativ 3600 cm^{-1} ; frecvența scade cu aproximativ 20 cm^{-1} la înlocuirea grupelor CH_3 din acetoximă (3604 cm^{-1}) cu două grupe fenil (benzofenonoximă) 3582 cm^{-1}). Micșorarea frecvenței este mai pronunțată la benzaldoximă (3501 cm^{-1}), decât la acetaldoximă (3600 cm^{-1}). Scăderea frecvenței în seria aromatică se explică printr-o conjugare cu inelul benzenic; frecvențele νOH din oxime se apropie mai curînd de ale fenolilor (fenol, 3605 cm^{-1}) decât ale alcoolilor ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{OH}$, 3622 cm^{-1}). Banda hidroxilului asociat apare la $3100\text{—}3300\text{ cm}^{-1}$; ea este dedublată la majoritatea oximelor (cu excepția benzaldoximei) (v. tabela III.125).

Cele două benzi pot fi interpretate fie ca provenind de la două tipuri de legături de hidrogen posibile în aceste structuri (O—H...O sau O—H...N), fie ca datorite unor legături de hidrogen din asociații polimere și ciclice.

Tabela III.125

Frecvențe și coeficienți de extincție ai vibrațiilor νOH din oxime [115]

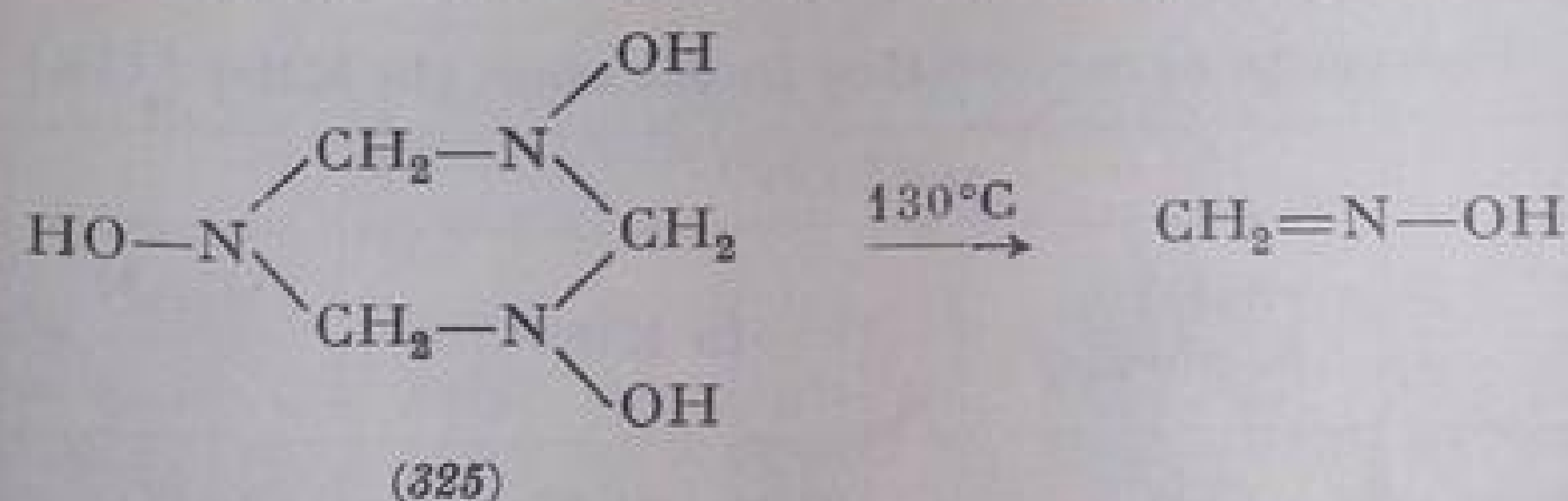
Oxima	Formula	νOH neasociat cm^{-1}	νOH asociat cm^{-1}	ϵ_{∞} monomer (cm^2/mol)
Acetaldoxima	$\text{CH}_3\text{CH=NOH}$	3600	3130 3300	168
Acetoxima	$(\text{CH}_3)_2\text{C=NOH}$	3604	3130 3290	157
Benzofenonoxima	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=NOH}$	3582	3190 3290	226
Benzaldoxima	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=NOH}$	3501	—	261
Ciclohexanonoxima	 =NOH	3600	3315 3130 3280	186

b. **Vibrația $\nu\text{C=N}$.** Derivații saturați, neconjugați, absorb cu intensitate slabă sau medie, la $1650\text{—}1685\text{ cm}^{-1}$. Acetoxima absoarbe la 1674 cm^{-1} [117], ciclopentanonoxima, la 1684 , iar ciclohexanonoxima, la 1664 cm^{-1} [116]. Se observă o creștere a frecvenței la oxima cu inelul de cinci atomi, ceea ce corespunde tensionării mai pronunțate a acestei structuri (creșterea frecvențelor la inelul de cinci față de cel de șase atomi are loc și la alte grupe funcționale; v. Cetone, anhidride etc.).

c. **Vibrația N—O .** Vibrația N—O produce o absorbție intensă între 925 și 970 cm^{-1} [116]. Frecvența corespunde legăturii azot-oxigen din vecinătatea unei duble legături.

Spectrele infraroșii pot da unele indicii în legătură cu izomeria geometrică a oximelor [114].

1. *Formaldoxima*. La temperatura normală, formaldoxima $\text{CH}_2=\text{NOH}$ există sub formă de trimer cu structura probabilă (325); spectrul monomerului se poate determina numai în stare de vapori [117]:



Atribuțiile frecvențelor primilor termeni ai seriei oximelor sînt redată în tabela III.126.

Tabela III.126

Frecvențe caracteristice în formaldoxină și acetonoximă
în stare de vapori [117]

Vibrația	$\text{CH}_2=\text{NOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOD}$
νOH monomer	3646	3650	2688
νCH_2 sim	3098	—	—
νCH_2 asim	2976	—	—
νCH_3 asim	—	2924	2933
νCH_3 sim	—	2857	2874
$\nu\text{C}=\text{N}$	1642	1662	1669
δCH_2 sim	1410	—	—
δCH_3 asim	—	1458	1451
δCH_3 sim	—	1377	1379
δOH	1315	1340	985
δCH_2 asim	1154	1086	—
γCH_3	—	1051	1055
$\omega\text{N}-\text{O}$	888	922	917

Spectrul acetonoximei în stare cristalină sau în soluție prezintă deplasări mari ale frecvențelor νOH (3185 cm^{-1}), δOH (1477 cm^{-1}) și $\nu\text{C}=\text{N}$ (1672 cm^{-1}).

2. *Dioximele*. Spectrele dioximelor (gloximelor) prezintă unele particularități legate de configurația moleculei. Deplasările de frecvență pot servi mai ales pentru deosebirea izomerilor *anti* (326) și *amfi* (327):



Atribuțiile absorbțiilor din glioxime, bazate pe studiul spectrelor unor dioxime alifatică, aliciclice și halogeno-dioxime [118—121] sînt redată mai jos:

Frecvența	νOH	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{N}-\text{O}$	δOH	γOH
cm^{-1}	3175—3356	1610—1640	950—1000	1450—1530	760

Din compararea metil- și dimetil-glioximei cu monoclor- și diclor-glioximele corespunzătoare, cum și a deutero-derivaților corespunzători [118] rezultă

că atomul de halogen provoacă o scădere a frecvenței $\nu\text{N—O}$ și o dedublare a benzii C=N (tabela III.127).

Tabela III.127

Frecvențe caracteristice în dioxime (în KBr) [118]

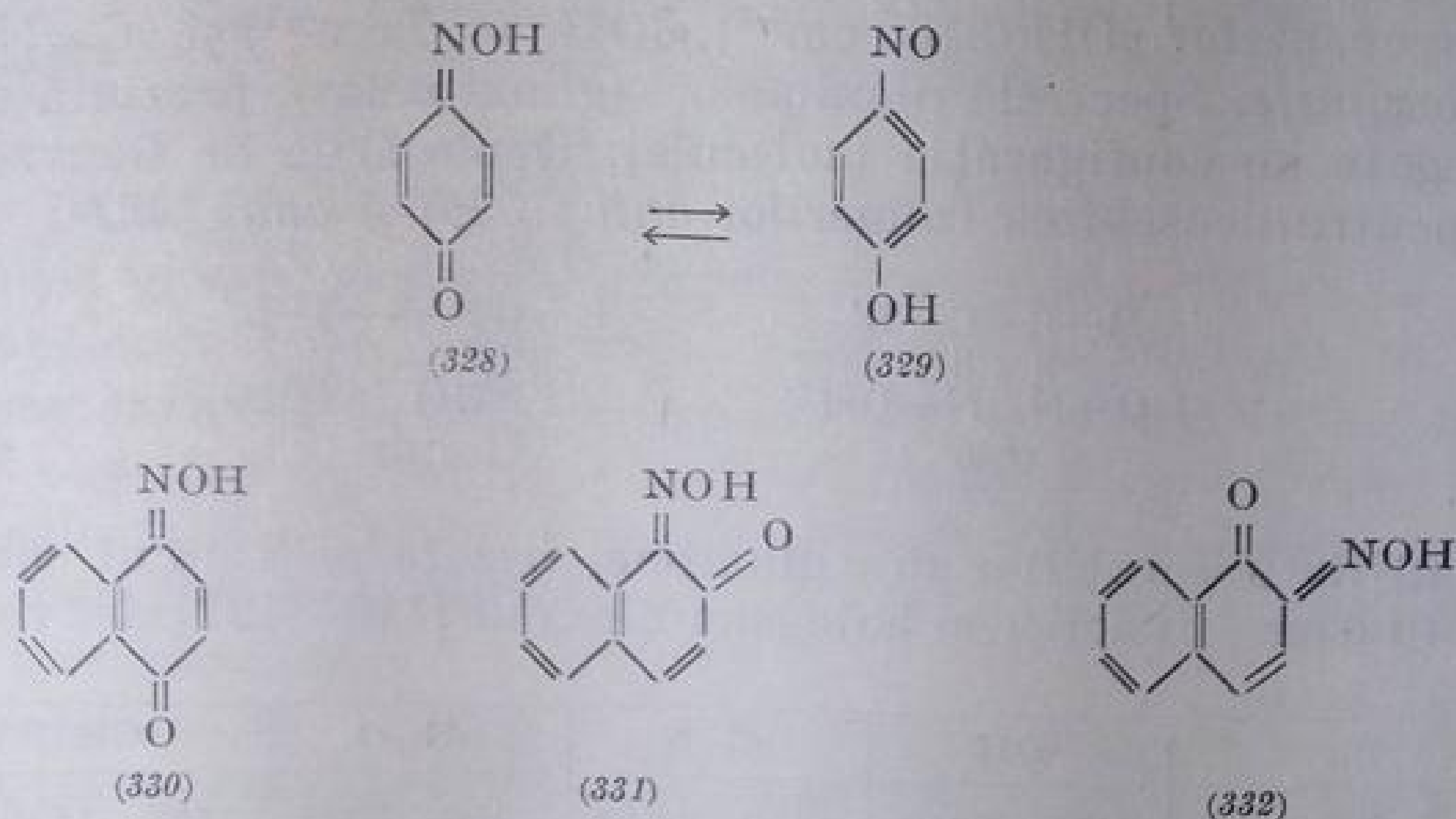
Compusul	$\nu\text{OH cm}^{-1}$		$\nu\text{C=N}$	$\nu\text{N—O}$	δOH
	Soluție în dioxan	În KBr			
Metil-glioxima	3289	3195, 3247	1621s	952	1433
Dimetil-glioxima	3300	3215	1621s	979	1441
Diclor-glioxima	3236	3257	1623s	1000	1410
<i>amfi</i> -Clor-glioxima	3247	3155, 3236	1626, 1592	968	1271
<i>anti</i> -Clor-glioxima	3268	3155, 3289	1610s	978	1403

Vibrația $\nu\text{C=N}$ din *anti*-glioxime produce o absorbție slabă la 1621 cm^{-1} , corespunzătoare unei structuri centrosimetrice (326); *amfi*-cloroglioxima are un dublet de intensitate medie atribuit configurației *s-cis* (327).

Vibrația νOH . În soluții concentrate sau în KBr, glioximele absorb la $3125\text{—}3300\text{ cm}^{-1}$ (νOH asociat). Frecvența hidroxilului asociat este mai mare la derivații clorurați. În *amfi*-clor-glioximă, absorbțiile hidroxilului asociat de la 3155 și 3236 cm^{-1} dispar la diluarea soluției; persistă însă o bandă la 3247 cm^{-1} atribuită hidroxilului asociat intramolecular. Ceilalți compuși au, la diluare, o singură bandă la aproximativ 3300 cm^{-1} .

Frecvența N—O nu variază sensibil cu configurația; ea variază însă cu natura substituentului, și anume crește de la 952 cm^{-1} în dimetil-glioximă, la 978 cm^{-1} în *anti*-clor-glioximă și la 1000 cm^{-1} în diclor-derivat [118].

3. *Chinonoximele*. Chinonoximele au spectrele mai complicate decât oximele simple din cauza tautomeriei (328) \rightleftharpoons (329).



În stare solidă sau în dizolvanți nepolari predomină forma de chinonoximă (328). Nitrozo-naftolii 1,4- și 1,2- prezintă același fenomen de tautomerie. Frecvențele caracteristice sînt redată în tabela III.128.

Freevențe caracteristice în chinon-monoxime [122]

Compusul	$\nu\text{C}=\text{O}$			$\nu\text{C}=\text{N}$	δOH	$\nu\text{N}-\text{OX}$ $\text{X}=\text{H}$ $\text{X}=\text{CH}_3$
	În stare solidă	Soluție în CHCl_3	Deuterat			
1,4-Benzochinon-oxima (328)	1628	1648	1632	1555	1450	1037
1,4-Naftochinon-oxima (330)	1630	1655	1626	1577	1442	975
1,2-Naftochinon-2-oxima (332)	1668	1680	1663	1550	1432	1069
1,2-Naftochinon-1-oxima (331)	1618	1632	1616	1526	--	1075

Din datele conținute în tabelă rezultă că frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ este apropiată de cea din 1,4-benzochinonă (1667 cm^{-1}) sau 1,2- și 1,4-naftochinonă (1678 , respectiv 1675 cm^{-1}); ea corespunde și frecvenței νCO din eterii oximelor. Frecvența scăzută din 1,2-naftochinon-1-oximă se datorește chelatizării.

Frecvența $\nu\text{C}=\text{N}$ este mult scăzută față de oximele neconjugate; banda corespunzătoare este intensă, spre deosebire de aldoxime și cetoxime aromatice care dau loc la absorbții slabe.

Frecvența $\nu\text{N}-\text{O}$ (1075 cm^{-1}) crescută față de oximele simple ($930-960\text{ cm}^{-1}$) se atribuie unei participări în mai mare măsură a unei structuri nitrozo în care ordinul legăturii $\text{N}-\text{O}$ este mărit [122].

M. ESTERII ACIDULUI AZOTIC (NITRAȚI, RONO_2)

Esterii acidului azotic conțin legătura $\text{O}-\text{NO}_2$. Spectrele infraroșii ale acestei clase de compuși prezintă absorbțiile corespunzătoare vibrațiilor de valență și de deformare ale grupei NO_2 și vibrației legăturii $\text{O}-\text{N}$.

Atribuțiile frecvențelor făcute, prin analogie cu acidul azotic, sînt redată în tabela III.129 [2,5,123—125].

La nitrații de alchil secundar, banda de la 1282 cm^{-1} este de multe ori dublată.

Nitrații de alchil cu catenă liniară prezintă o bandă la 724 cm^{-1} , a cărei intensitate crește cu lungimea catenei. Banda aparține vibrației γCH_2 ; raportul intensității acestei benzi față de banda de la 757 cm^{-1} (γNO_2) poate constitui o măsură a lungimii catenei.

Nitratul de metil prezintă două benzi intense, la 1629 și 1276 cm^{-1} , și o bandă largă centrală la $854-870\text{ cm}^{-1}$ [4,126].

Nitrații de alchil primari și secundari din seria omologă a alcanilor cu 2—16 atomi de carbon se caracterizează prin absorbțiile intense indicate în tabela III.129 [4,125].

Tabela III.129

Freevențe caracteristice în esterii acidului azotic

Vibrația	Frecvența, cm^{-1}
νNO_2 asim	1620—1640
νNO_2 sim	1272—1282
$\nu\text{O}-\text{N}$	855—870
γNO_2	756—760
δNO_2	694—708

La nitratul de ciclopentil și ciclohexil-metil, benzile νNO_2 apar la 1630 și 1277 cm^{-1} și $\nu\text{O}-\text{N}$, la 860 cm^{-1} . La aceeași frecvență absoarbe și nitratul de α -fenil-etil. [4].

N. ESTERII ACIDULUI AZOTOS (NITRIȚI, $\text{RO}-\text{N}=\text{O}$)

Spectrele nitriților de alchil conțin un dublet la 1650—1680 și 1613—1625 cm^{-1} [127—131] care a fost atribuit vibrațiilor de valență NO. Deoarece intensitatea relativă a celor două absorbții variază cu temperatura, s-a presupus existența a doi izomeri (*sin-anti*) în echilibru [127]. Frecvența mai înaltă aparține izomerului *anti*, iar frecvența mai joasă, izomerului *sin* (tabela III.130) [127,129,132].

Natura grupei alchil modifică frecvența vibrației. Frecvența scade în seria metil > alchil primar > alchil secundar > alchil terțiar.

Tabela III.130

Frecvențe caracteristice în esterii acidului azotos

Nitriți (vapori)	Forma <i>sin</i>			Forma <i>anti</i>		
	NO	O—N	O—N=O	N=O	O—N	O—N=O
$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1625	844	617	1681	814	565
$\text{RCH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1620 ± 2	820 ± 10	680 ± 2	1674 ± 4	795 ± 5	600 ± 20
$\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1615 ± 2	—	680 ± 2	1665 ± 1	779 ± 4	599 ± 6
$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1612 ± 2	—	680	1653 ± 1	758 ± 7	617 ± 4

Echilibrul se deplasează spre forma *anti* pe măsură ce volumul grupei alchil se mărește.

Dependența de temperatură a echilibrului celor doi izomeri și favorizarea formei *anti* de către substituenții voluminoși sugerează ipoteza unei izomerii conformaționale, posibilă prin rotația liberă în jurul legăturii N—O.

BIBLIOGRAFIE

1. N e n i ț e s c u, C. D., Chimie Organică, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 518.
2. B r o w n, J. F., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6341.
3. H a s z e l d i n e, R. N., J. Chem. Soc., **1953**, p. 2525.
4. K o r n b l u m, N., U n g n a d e, H. E., S m i l e y, R. A., J. Org. Chem., **21**, 1956, p. 377.
5. I a n d e r, J., H a s z e l d i n e, R. N., J. Chem. Soc., **1954**, p. 919.
- 5 a. v. citat [31] p. 539 și citat [11] p. 297.
6. M a s o n, J., N a r i u s, D u n d e r d a l e, J., J. Chem. Soc., **1956**, p. 759.
7. M a t h i e u, L. P., M a s s i g n o n, D., Compt. rend., **211**, 1940, p. 783.
8. J o n a t h a n, N., J. Molec. Spectroscopy, **7**, 1961, p. 105.
9. B u c k o w s k y, Z., U r b a n s k i, T., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1187.
10. S c h e c h t e r, H., S h e p h e r d, J. W., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3617.

11. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co., 1959, p. 300 și lit. citată.
12. Randle, R. R., Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., **1952**, p. 4153.
13. Kross, R. D., Fassel, W. A., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 4225.
14. Franck, B., Hörmann, H., Scheibe, S., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 330.
15. Francel, R. J., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1265.
16. Jaffé, H. H., Chem. Revs., **53**, 1953, p. 191; Hammétt, L. P., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 96; Trans. Faraday Soc., **34**, 1938, p. 156.
17. Staab, H., *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, p. 584.
18. Tyma, E., În: Szymanski, H. A., *Infrared Band Handbook*, New York, Plenum Press, 1963, p. 480.
19. Lüttke, W., Z. Electrochem. **61**, 1957, p. 302.
20. Tarte, P., Bull. Soc. Chim. Belge, **63**, 1954, p. 525.
21. Mason, J., Dunderdale, J., J. Chem. Soc., **1956**, p. 759.
22. Jander, J., Haszeldine, R. N., J. Chem. Soc., **1954**, p. 691, 912.
23. Lüttke, W., Angew. Chem., **68**, 1956, p. 417; **69**, 1957, p. 99; **66**, 1954, p. 159; **67**, 1955, p. 235.
24. Lüttke, W., Z. Elektrochem., **61**, 1957, p. 976 și lit. citată.
- 24 a. Zen-schi Yoshida. Tetrahedron Letters, **32**, 1965, p. 2763; Masaji Ohno, Masaru Okamoto, Kenekichi Nukuda. Tetrahedron Letters, **45**, 1965, p. 4047; Beger, J., Holm, R., Tetrahedron Letters, **30**, 1965, p. 2617.
25. Mecke, R., Greinacher, E., Z. Elektrochem., **61**, 1957, p. 530.
26. Gignere, P. A., Liu, J. D., Can. J. Chem., **30**, 1952, p. 948.
27. Brown, J. F., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6348.
28. Gilsdorf, R. T., Nod, F. F., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1837.
29. Müller, E., Metzger, H., Ber. **89**, 1956, p. 401.
30. Bellamy, L. J., citat [11], p. 248.
31. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*. În: Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*. Vol. IX, Londra, Interscience, p. 248.
32. Bellamy, L. J., Williams, R. L., Spectrochim. Acta, **9**, 1957, p. 341.
33. Orville-Thomas, W. J., Parsons, A. E., Ogden, C. P., J. Chem. Soc., 1958, p. 1047.
34. Richards, R. E., Trans. Faraday Soc., **44**, 1948, p. 40, citat după Pullman, B., Pullman, A., *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Paris, Masson Co., 1952.
35. Califano, S., Moccia, R., Gazz. Chim. Ital., **86**, 1956, p. 1014.
36. Richards, R. E., Trans. Faraday Soc., **44**, 1948, p. 40.
37. Flett, M. St. C., Trans. Faraday Soc., **44**, 1948, p. 767.
38. Searls, S., Tamers, M., Block, F., Quarterman, L. A., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 4917.
39. Richards, R. E., Burton, W. R., Trans. Faraday Soc., **45**, 1949, p. 874.
40. Fuson, N., Josien, L. M., Powell, R. L., Utterback, E., J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 145.
41. Russel, R. A., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1955**, p. 483.
42. Hatch, M. J., Cram, D. J., J. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 38.
43. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., *Infrared Spectra*. În: Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York, Academic Press, 1963, p. 180.
44. Mirone, P., Ann. Chim. (Roma) **48**, 1958, p. 156.
45. Koegel, R. J., Greenstein, J. P., Winitz, M., Birnbaum, S. M., McCalum, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 5708.
46. Hoffman jr. H. T., Evans, G. E., Glockler, G., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 3028.
47. Bellamy, L. J., Williams, R. L., Spectrochim. Acta, **9**, 1957, p. 341.
48. Staab, H., citat [17], p. 683.

49. Gordy, W., Stanford, S. C., J. Chem. Phys., **8**, 1940, p. 170.
50. Gordy, W., J. Chem. Phys., **7**, 1939, p. 93.
51. Denyer, R. L., Gilchrist, A., Page, J. A., Smith, J., Tomlinson, T. E., Sutton, L. E., J. Chem. Soc., **1955**, p. 3889.
52. Tamers, M., Searls, S., Leighly, E. M., Mohrman, D. W., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3983.
53. Sutherland, G. B. B. M., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 274.
54. Bellamy, L. J., citat [11], p. 256.
55. Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1441.
- 56 a. Hambley, A. N., O'Grady, B. V., Chemistry and Industry **1963**, p. 86;
b) Moritz, H., Spectrochim. Acta **16**, 1960, p. 1176.
57. Rasmussen, R. S., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1073.
58. Hathway, A. E., Flett, M. St. C., Trans. Faraday Soc., **45**, 1949, p. 818.
59. Cromwell, N. H., Miller, F. A., Johnson A. P., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3337.
60. Anet, F. A. L., Bailey, A. S., Robinson, R., Chemistry and Industry, **1953**, p. 944.
61. Huisgen, R., Wieland, H., Eder, H., Liebigs Ann. Chem., **561**, 1949, p. 193.
62. Leonard, N. J., Oki, M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3463.
63. Leonard, N. J., Oki, M., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6245.
64. Leonard, N. J., Oki, M., Broder, J., Boaz, H., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1955, p. 6237.
65. Leonard, N. J., Oki, M., Chiavarelli, S., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6234.
66. Leonard, N. J., Fox, R. C., Oki, M., Chiavarelli, S., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 630; **76**, 1954, p. 5708.
67. Leonard, N. J., Marrow, D. F., Rogers, M. T., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5476.
68. Bellamy, L. J., citat [11], p. 255.
69. Thompson, H. W., Nicholson, D., Short, L. N., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 222.
70. Nakanishi Koji, Infrared Absorption Spectroscopy-Practical, San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962.
71. Hadzi, D., Skrbliak, M., J. Chem. Soc., **1957**, p. 843.
72. Stewart, E. J., J. Chem. Phys., **30**, 1959, p. 1259.
73. Hill, R. D., Meakins, G. D., J. Chem. Soc., **1958**, p. 760.
74. Mathis-Noel, R., Wolf, R., Gallais, F., Compt. rend., **242**, 1956, p. 1873.
75. Bellamy, L. J., citat [11], p. 308.
76. Bellamy, L. J., citat [11], p. 302.
77. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [31], p. 541.
78. Haszeldine, R. N., Jander, J., J. Chem. Soc., **1954**, p. 691.
79. Haszeldine, R. N., Matinson, J., Chem. Soc., **1955**, p. 4172.
80. Haszeldine, R. N., Jander, J., Tarte, P., J. Chem. Phys., **23**, 1955, p. 979.
81. Tarte, P., Bull. Soc. Chim. Belge, **63**, 1954, p. 525.
82. Snyder, F. H., Anal. Chem. **35**, 1963, p. 193.
83. Fabian, J., Legrand, M., Poirier, P., Bull. Soc. Chim., France, **1956**, p. 1499.
84. Blout, E. R., Fields, M., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 189.
85. Bellamy, L. J., citat [11], p. 267.
86. Witkop, B., Kissman, H. M., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1975.
87. Jander, J., Haszeldine, R. N., J. Chem. Soc., **1954**, p. 919.
88. Bellamy, L. J., citat [11], p. 308.
89. Le Fèvre, R. J. W., O'Dwyer, M. F., Werner, R. L., Chemistry and Industry, **1953**, p. 378; Austral. J. Chem. **6**, 1953, p. 341.

90. Costa, G., *Ann. di Chimica* 46, 1956, p. 649.
91. Teltow, K. S., *Research*, 3, 1950, p. 187.
92. Bellamy, L. J., citat [11], p. 273.
93. Mecke, R., Greinacker, W., *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 530.
94. Maier, R., Englert, G., *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 1020.
95. Aroney, M., Le Fevre, R. J. W., Werner, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 276.
96. Whetsel, K. B., Hawkins, G. F., Johnson, F. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3360.
97. Ramsay, D. A., *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 666.
98. Crawford, B. E., Flechter, W. H., Ramsay, D. A., *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 406.
99. Mills, J. M., Thompson, H. W., *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 1270.
100. Flechter, W. H., Garrett, T. P., *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 50.
101. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 593.
102. Yates, P., Shapiro, B. L., Yoda, N., Fugger, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5756.
103. Yates, P., Roha, E. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5760; Doering W. von E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5955.
104. Fahr, E., Liebig's, *Ann. Chem.*, 617, 1958, p. 11.
105. Huisgen, R., *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 439.
106. Le Fevre, R. J. Sousa, J. B., Werner, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4686.
107. Whetsel, K. B., Hawkins, G. F., Johnson, F. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3360.
108. Horner, L., Dürckheimer, W., *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1206.
109. Dows, D. A., Whittle, E., Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1475.
110. Bellamy, L. J., citat [11], p. 274.
111. Eyster, E. H., Gillette, R. H., *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 369.
112. Lieber, E., Rao, C. N. R., Cheo, T. S., Hoffman, C. W. W., *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 916.
113. Boyer, J. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5248.
- 113 a. Necșoiu, I., Nenițescu, C. D., *Chemistry and Industry*, 1960, p. 377.
114. Palm, A., Werbin, H., *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 1004.
115. Califano, S., Lüttke, W., *Z. Physik Chem.* 5, 1955, p. 240.
116. Brown, J. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6348.
117. Califano, S., Lüttke, W., *Z. Physik Chem.*, 6, 1956, p. 83.
118. Ungnade, H. E., Fritz, G., Kissinger, L. W., *Tetrahedron*, 19, (supl. 1) 1963, p. 239.
119. Borello, E., Colombo, M., *Gaz. chim. Ital.*, 87, 1957, p. 615.
120. Voter, R. C., Banks, C. V., Fassel, V. A., Kehres, P. W., *Anal. Chem.*, 23, 1957, p. 1730.
121. Borello, E., Henry, L., *Compt. rend.*, 241, 1952, p. 1280.
122. Hadži, D., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2725.
123. Bellamy, L. J., citat [11], p. 301.
124. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [31], p. 541.
125. Carrington, R. A. G., *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1279.
126. Brand, J. C. D., Cawthon, F. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 319.
127. Tarte, P., *Bull. Soc., Chim. Belge.*, 60, 1951, p. 227, 240.
128. Haszeldine, R. N., Jander, J., *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 691.
129. Tarte, P., *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1570.
130. Bellamy, L. J., citat [11], p. 304.
131. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [31], p. 541.
132. Tarte, P., *Bull. Soc. Chim. Belge.*, 63, 1954, p. 525.

CAPITOLUL 6

COMBINAȚII CARBONILICE

Prezența grupei carbonil în compușii organici produce o absorbție intensă între 1650 și 2000 cm^{-1} . Aceste absorbții sînt unele dintre cel mai mult studiate atît din punctul de vedere al frecvenței cît și al intensității benzilor corespunzătoare. Este tipul cel mai reprezentativ de vibrație localizată într-o legătură individuală.

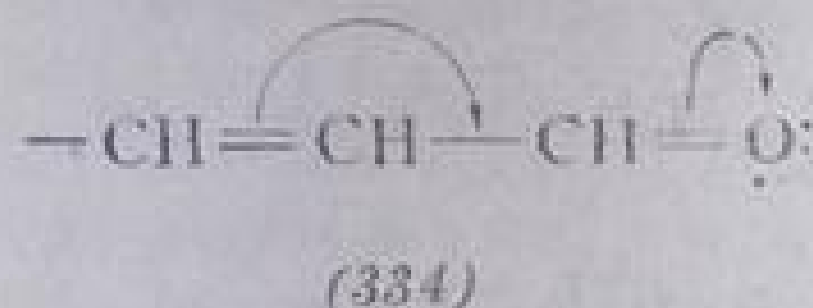
Frecvența vibrațiilor grupei carbonil depinde, în primul rînd, de constanta de forță a legăturii; masa atomilor sau a grupelor de atomi atașați la atomul de carbon influențează într-o măsură mai mică această frecvență.

Factorii care determină modificările constantei de forță sînt: efectele electronice (inductiv și de conjugare), efecte electrice de cîmp și efecte sterice. Aceste efecte sînt cumulative și contribuția fiecăruia poate fi determinată numai aproximativ. Sub influența acestor factori, distribuția electronică din grupa carbonil este mai apropiată de reprezentările (333) sau (333a):



Grupele R_1 și R_2 pot acționa prin efect inductiv $+I$ sau $-I$. Dacă grupele R_1 sau R_2 sînt respingătoare de electroni ($+I$) (alchil, cicloalchil), ele favorizează deplasarea electronică spre structura (333a). Ordinul legăturii scade, constanta de forță se micșorează și, o dată cu ea și frecvența vibrației.

De exemplu, în seria formaldehidă, acetaldehidă, acetonă, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu una, respectiv două grupe metil, frecvența ν_{CO} scade de la 1750 cm^{-1} (formaldehidă) la 1745 cm^{-1} (acetaldehidă), respectiv 1718 cm^{-1} (acetonă). În cazul grupelor atrăgătoare de electroni (efect $-I$) (alchenil, alchinil și aril), efectul $-I$ este dominat de efectul de conjugare și, în locul unei creșteri, are loc o scădere a frecvenței de vibrație a grupei carbonil. Astfel, acroleina absoarbe la 1723 cm^{-1} , față de acetaldehidă care absoarbe la 1745 cm^{-1} .



Înlocuirea radicalului R_1 și (sau) R_2 în formula (333) cu Hlg , OH , OR , NH_2 , NR_2 etc. cu efecte I și E acționînd antagonist, duce la funcțiuni diferite (cloruri acide, acizi și derivați funcționali ai carboxilului) care sînt descrise la capitolele respective. Vibrațiile caracteristice ale complexilor cu carbonili metalici au o comportare deosebită.

Efectul electric de cîmp poate avea loc în molecule în care grupa carbonil este dispusă spațial la o distanță convenabilă de o altă grupă polară. O astfel de situație se întîlnește la unii izomeri de conformație ai compușilor α -halogeno-carbonilici.

Efectul steric se manifestă prin impunerea unei anumite configurații spațiale, prin inhibiția conjugării sau, în cazul compușilor ciclici, prin tensiunea de cicluri.

Poziția benzilor de absorbție a grupei carbonil mai poate fi influențată de formarea legăturilor de hidrogen intra- și intermoleculare, de starea fizică și de natura dizolvantului (v. 168) în care s-a efectuat determinarea [1].

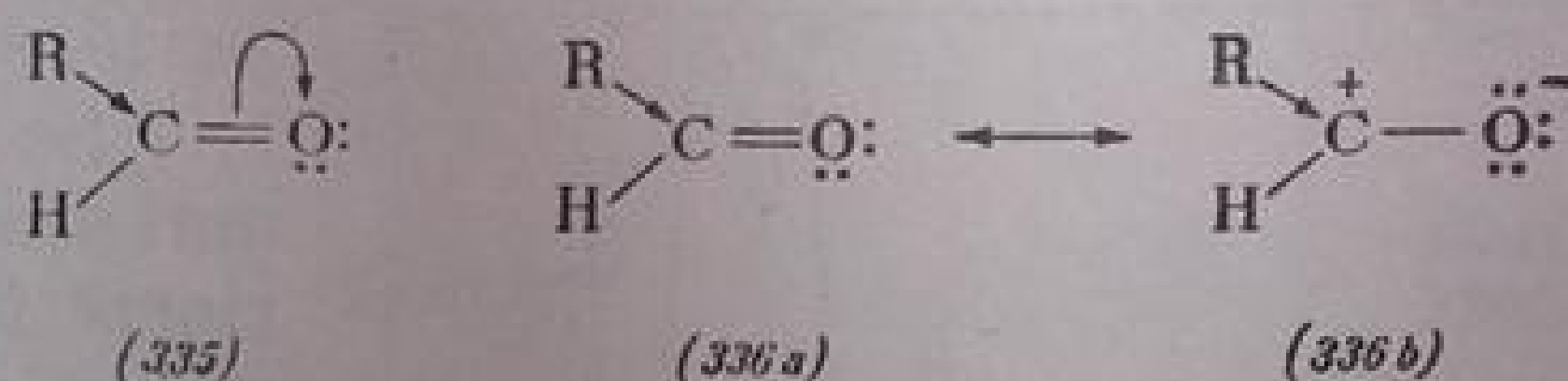
Caracterul puternic polar al grupei carbonil duce la absorbții intense în infraroșu. Faptul că banda apare izolat, nesuprapunându-se cu alte benzi, îi conferă o valoare analitică deosebită. Spre deosebire de spectrul Raman, în spectrul infraroșu absorbția integrată variază puțin cu tipul de carbonil; de aceea, în acest domeniu ea poate folosi numai la determinarea numărului de grupe carbonil existente în moleculă [1]. Variații mai mari de intensitate se întâlnesc la compușii carbonilici α, β -nesaturați.

Grupa $C=O$ din compușii carbonilici influențează vibrațiile legăturilor învecinate producând absorbții caracteristice ale grupelor $C-H$ și $C-C$.

Influențele reciproce din funcțiunile mixte conținând grupa $C=O$ vor fi tratate în cadrul paragrafelor respective.

A. A L D E H I D E

În aldehyde, grupa carbonil este legată de un atom de hidrogen și de un radical organic R (335).



Grupa aldehydică $-CH=O$ poate fi identificată în infraroșu atât prin vibrația de valență a legăturii $C-O$, cât și prin vibrația caracteristică a legăturii $C-H$.

Primul termen al seriei aldehydelor alifatice, *formaldehida*, conține doi atomi de hidrogen legați de grupa carbonil. Cele șase moduri normale de vibrație ale moleculei planare de formaldehidă (simetrie C_{2v}) sînt toate active, atât în Raman cât și în infraroșu [2] (tabela III.131).

Tabela III.131

Freevențe fundamentale în $H_2C=O$ și $D_2C=O$ (gaz) [2]

ν vid, cm^{-1}		Atribuția și tipul de bandă	Specia	Vibrația
$H_2C=O$	$D_2C=O$			
1167 i	938	$\nu_6 \parallel i$	B_1	δCH
1280	990	$\nu_5 \perp i$	B_1	δCH
1503	1105,7	$\nu_3 \parallel i$	A_1	δCH
1743,6 ¹	1700	$\nu_2 \parallel fi$	A_1	$\nu C=O$
2780	2055,8	$\nu_4 \perp fi$	A_1	νCH_{sim}
2874	2159,7	$2\nu_3 \parallel i$	B_1	νCH_{asim}

¹ După alte determinări 1750 cm^{-1} [2] sau 1746 cm^{-1} [3].

Banda intensă care apare la 2973 cm^{-1} în spectrul formalhidei și la 2208 în deuteroformaldehidă corespunde armoniceii $2\nu_3$, care intră în rezonanță Fermi cu vibrația ν_1 .

În spectrele termenilor superior ai seriei aldehydelor, poziția și intensitatea benzii grupei $C=O$ este influențată de caracterul restului hidrocarbonat.

Influența grupei CO asupra legăturilor vecine se manifestă evident în deplasarea, spre frecvențe mai joase, a benzilor corespunzătoare vibrației legăturii CH din grupa —CH=O .

1. Aldehyde saturate alifatic

a. **Vibrația $\nu\text{C=O}$.** Prin înlocuirea unui atom de hidrogen din formaldehidă cu un radical alchil, frecvența grupei C=O scade. Acetaldehida absoarbe, în fază de vapori, la 1745 cm^{-1} ; în soluție de tetraclorură de carbon, frecvența scade la 1730 cm^{-1} , iar în acetonitril (dizolvant polar), la 1723 cm^{-1} [4,5]. Benzile termenilor superiori ai seriei, în soluție de tetraclorură de carbon, sînt cuprinse între 1720 și 1740 cm^{-1} [6]. Lungirea catenei alchil nu provoacă variații în frecvența grupei carbonil. De exemplu, aldehida propionică are aceeași frecvență $\nu\text{C=O}$ ca heptanalul, la 1736 cm^{-1} [4]. Acest fapt demonstrează că efectul de masă rezultat prin lungirea catenei radicalului alchil este neglijabil. Scăderea ușoară a frecvenței la înlocuirea atomului de hidrogen din $\text{H}_2\text{C=O}$ cu un radical alchil, în aldehydele saturate RCH=O , se datorește în cea mai mare parte a efectului $+I$ exercitat de grupele alchil, respingătoare

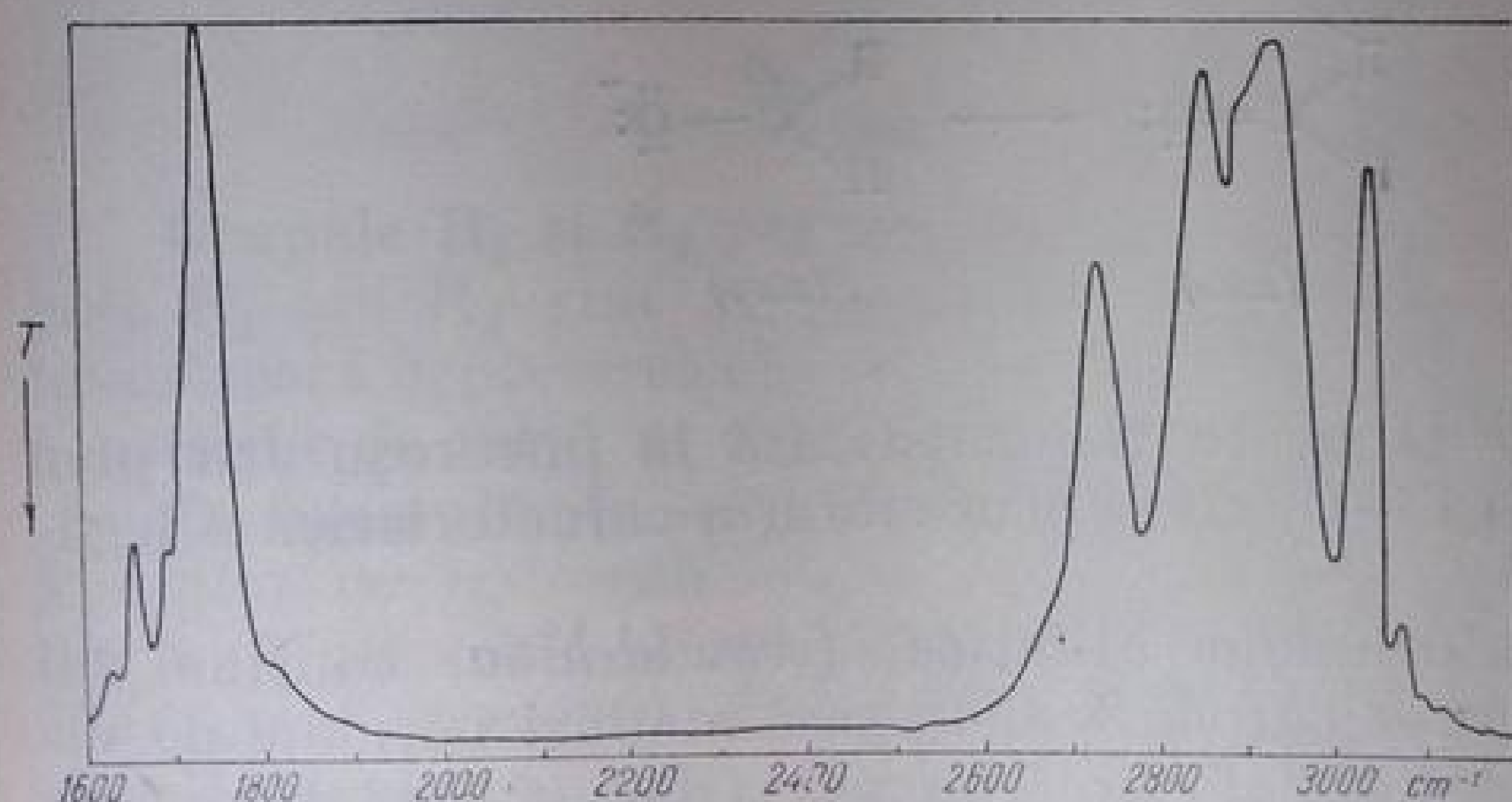


Fig. 83. Spectrul infraroșu al 3-ciclohexenil-acetaldehidei.

de electroni, care favorizează structura (336 b).

Se remarcă un efect mai slab la alchilii superiori în comparație cu grupa metil, ceea ce are ca efect o ușoară creștere a frecvenței în termenii superiori ai seriei (circa 5 cm^{-1}).

b. **Vibrația C—H.** Vibrația de valență a legăturii C—H din grupa aldehydică are o frecvență diferită de aceea a legă-

turilor CH din grupele CH_3 , CH_2 și CH din hidrocarburi. Teoretic se prevede o scădere a frecvenței pînă în regiunea $2700\text{—}2900\text{ cm}^{-1}$ [7]. Un număr mare de aldehyde prezintă două benzi în această regiune: la 2720 cm^{-1} și 2820 cm^{-1} [8]. Atribuția exactă a acestor benzi nu este pînă în prezent definitivă; una dintre ele este considerată ca bandă de combinație sau armonică. În orice caz, prezența unei absorbții la 2720 cm^{-1} împreună cu poziția benzii $\nu\text{C=O}$, constituie o dovadă spectroscopică a existenței unei grupe aldehydice în moleculă [9,10]. Cele două absorbții apar și în aldehyde nesaturate (fig. III.83).

2. Aldehyde nesaturate

a. **Aldehyde α,β -nesaturate cu o dublă legătură.** Prezența unei duble legături izolate în poziții îndepărtate de grupa carbonil nu modifică frecvența $\nu\text{C=O}$.

În aldehydele α, β -nesaturate este favorizată o structură electronică în care ordinul legăturilor duble $C=O$ și $C=C$ este micșorat (337). Față de efectul $-I$ slab al legăturii duble $C=C$ primează efectul de conjugare, care, în acest caz, acționează în același sens cu efectul $-I$ al grupei CHO ; constanta de forță, respectiv ---CH=CH---C=O: frecvența ambelor legături, scade [11].

(337)

1. *Vibrația de valență $\nu C=O$.* În aldehydele α, β -nesaturate, frecvența vibrației grupei carbonil este cuprinsă între 1685 și 1705 cm^{-1} , avînd o valoare medie de 1695 cm^{-1} [6]. În aceste limite, frecvența este mai înaltă în compuși cu dubla legătură marginală. În tabela III. 132 sînt redată frecvențele și intensitățile absorbțiilor νCO și $\nu C=C$ dintr-o serie de aldehyde α, β -nesaturate.

Tabela III.132

Frecvențe $\nu C=O$ și $\nu C=C$ în aldehyde α, β -nesaturate [12]

Aldehida	$\nu C=O$ cm^{-1}	$\int \epsilon d\lambda$ cm^2/mol	$\Delta \nu^{1/2}$ cm^{-1}	$\nu C=C$ cm^{-1}	$\int \epsilon d\lambda$ cm^2/mol	$\Delta \nu^{1/2}$ cm^{-1}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	1703	7,25	7,0	1620	0,19	19,0
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{O}$	1702	5,70	5,0	1638	0,6	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \end{array}$	1700	8,40	5,5	1644	1,37	7,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{O}$	1693	7,90	7,0	1645	1,76	16,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \end{array}$	1686	7,60	6,0	1638	1,43	10,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \end{array}$				1621		10,0

Acroleina absoarbe la 1723 cm^{-1} în fază de vapori [4] și la 1703 cm^{-1} în tetracloretilenă [12]. Prezența unei grupe alchil la dubla legătură $C=C$ provoacă o slabă scădere a frecvenței; de exemplu aldehida β -metilcrotonică absoarbe la 1686 cm^{-1} .

Intensitatea benzilor νCO , în medie $7,8 \text{ cm}^2/\text{mol}$, este mai mare decît în cetonele saturate (valoarea medie $5,4 \text{ cm}^2/\text{mol}$) [12].

2. *Vibrația de valență $\nu C=C$.* În aldehydele α, β -nesaturate cu dublă legătură marginală (v. tabela III.132), frecvența legăturii $C=C$ scade, avînd valoarea medie de 1625 cm^{-1} ; intensitatea benzii rămîne relativ slabă (valoarea medie $0,75 \text{ cm}^2/\text{mol}$) în raport cu aldehydele care au dubla legătură conjugată în interiorul catenei ($2,0 \text{ cm}^2/\text{mol}$).

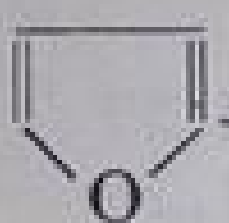
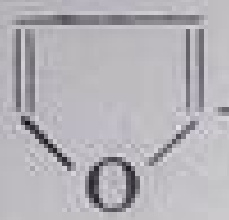

Comparînd evoluția benzilor $\nu C=O$ și $\nu C=C$, s-a constatat că, în timp ce intensitatea absorbției $\nu C=O$ variază cel mult cu factorul 2, intensitatea benzii $\nu C=C$ variază în limite mult mai largi. Aceasta se explică prin posibilitatea unor variații mult mai mari ale dipolmomentului în legătura $C=C$, nepolară, decît în legătura $C=O$, puternic polară [12].

b. Aldehyde polienice conjugate. 1. *Vibrația de valență $\nu C=O$.* În aldehydele α, β -nesaturate cu două duble legături conjugate, prezența celei de-a doua duble legături provoacă o scădere a frecvenței $\nu C=O$ cu aproximativ 10 cm^{-1} .

Față de crotonaldehidă, care absoarbe la 1685 cm^{-1} , în soluție de cloroform, și la 1715 cm^{-1} , în fază de vapori, 2,4-hexadienalul absoarbe, în aceleași condiții, la 1677 , respectiv 1705 cm^{-1} [13]. O serie de aldehide polienice cu formula generală $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$, în care $n=2\ldots 7$ (tabela III.133), absorb între 1664 și 1677 cm^{-1} . Aceasta arată că lungirea sistemului polienic nu mai are

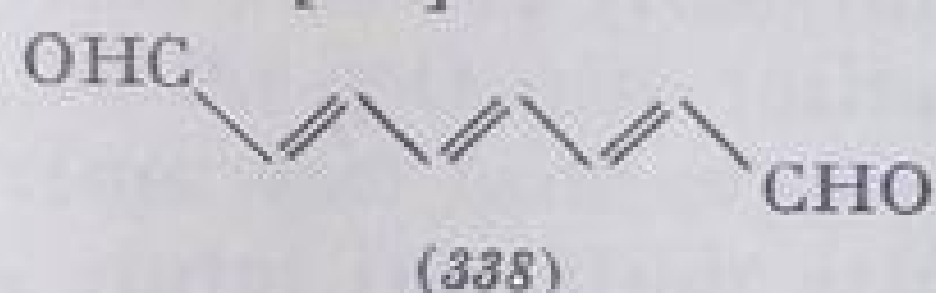
Tabela III.133

Freevențe caracteristice în aldehide polienice [13]

Aldehida	$\nu\text{C}=\text{O}, \text{cm}^{-1}$		$\nu\text{C}=\text{C}, \text{cm}^{-1}$	
	Vapori	Soluție în CHCl_3	Vapori	Soluție în CHCl_3
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	1715	1685	1650	1638
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	1705	1677	1650	1642
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	—	1674	—	1615
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	—	1673	—	1592
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	—	1664		1570
				1615
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_6\text{CHO}$	—	1671		1561
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_7\text{CHO}$	—	1674 ¹		1615
				1546
				1611
 - $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	—	1677		1628
 - $(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CHO}$	—	1677		1615
				1608
 - $(\text{CH}=\text{CH})_5-\text{CHO}$	—	1671		1558
		1668 ¹		1608
				1549 ¹
				1614 ¹

¹ Film lichid.

o influență asupra frecvenței acestei grupe: același efect a fost observat în seria α -furaldehidelor [13] cu catene polienice lungi (v. tabela III.133). 3-Furalacroleina absoarbe (în CHCl_3) la 1677 cm^{-1} ; în compuși care conțin pînă la șase duble legături conjugate între grupa CHO și inelul furanic, frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ se menține între 1668 și 1677 cm^{-1} . (Se observă scăderi de frecvență de aproximativ 10 cm^{-1} în trecerea de la film la soluție.) În dialdehida octatrienei (338) frecvența νCO este de 1680 cm^{-1} [14].



2. *Vibrația de valență $\nu\text{C}=\text{C}$.* În afară de banda $\nu\text{C}=\text{O}$ cu frecvență relativ constantă, spectrele aldehidelor polienice alifaticе pun în evidență, în regiunea 1600 cm^{-1} , o vibrație cu frecvență mai joasă, atribuită dublei legături $\text{C}=\text{C}$. Cu cît numărul de duble legături din moleculă crește, cu atît banda $\nu\text{C}=\text{C}$ se deplasează spre frecvențe mai mici; incrementul dublei legături descrește

însă cu mărirea catenei astfel încît, la catene lungi, frecvențele $\nu\text{C}=\text{C}$ sînt aproximativ egale.

Crotonaldehida absoarbe, în stare de vapori, la 1650 cm^{-1} , iar în soluție (CHCl_3), la 1638 cm^{-1} . În seria aldehydelor polienice $\text{R}(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$, în care $n=2,3,\dots,7$, frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$ scade treptat de la 1638 la 1561 cm^{-1} . În film lichid frecvențele sînt mai joase cu cîtiva cm^{-1} [13].

c. **Aldehyde α,β -nesaturate cu triplă legătură.** La conjugarea grupei carbonil cu triplă legătură etinil din poziția α,β , vibrația $\nu\text{C}=\text{O}$ manifestă o scădere de frecvență de același ordin de mărime cu cel înregistrat la aldehydele aromatice. Aldehida propargilică, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHO}$, absoarbe la 1692 cm^{-1} . Prin deuterarea legăturii $\text{C}-\text{H}$ din grupa aldehydică, frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ scade cu 20 cm^{-1} , din cauza efectului de masă al atomului de deuteriu. Frecvențele caracteristice ale aldehydei propargilice și ale deuterio-derivaților săi sînt rediate în tabela III.134 [15].

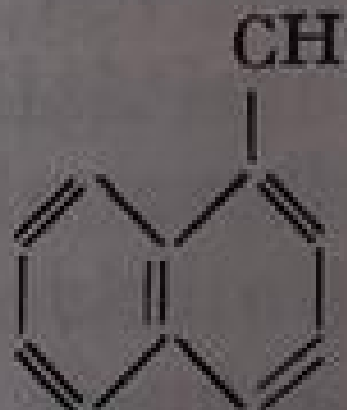

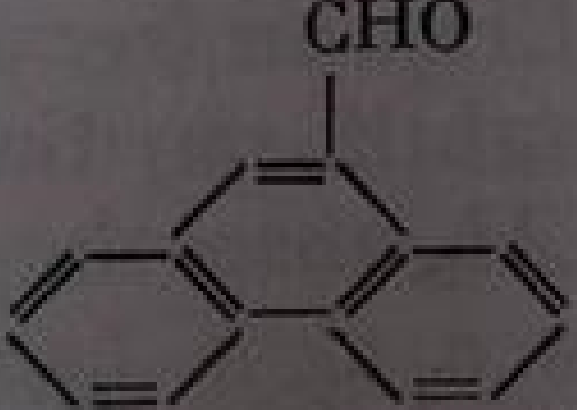
Tabela III.134

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în aldehida propargilică [15]

$\text{HC}\equiv\text{CCHO}$	$\text{HC}\equiv\text{CCDO}$	$\text{DC}\equiv\text{CCHO}$	Atribuții
3335	3300	2620	$\nu\equiv\text{C}-\text{H}$
2869		2880	$\nu\text{C}-\text{H}$ aldehyd.
	2130		$\nu\text{C}-\text{D}$ aldehyd.
2125	2110	1990	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$
1692	1670	1682	$\nu\text{C}=\text{O}$
1398	1076	1379	deform. HCO
950	871	923	$\nu\text{C}-\text{C}$
691	681	542	deform. $\text{CH}\equiv\text{C}$

3. Aldehyde aromatice

În aldehydele aromatice, $\text{aril}-\text{CH}=\text{O}$, frecvența vibrației $\nu\text{C}=\text{O}$ scade față de acetaldehidă, datorită conjugării grupei carbonil cu inelul aromatic. Valoarea medie, în fază lichidă, este de 1705 cm^{-1} , iar în stare de vapori, 1722 cm^{-1} [4]. Frecvențele cîtorva reprezentanți caracteristici (în CCl_4) sînt rediate în continuare:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	1705 cm^{-1} [4]
	1700 cm^{-1} [16]
	1702 cm^{-1} [16]
	1698 cm^{-1} [17]
	1687 cm^{-1} (ulei de parafină) [17]

Frecvența grupei carbonil este influențată de caracterul și poziția substituenților din nucleul aromatic, ca și în cazul cetonelor (v. acolo).

B. CETONE

1. Cetone alifatice saturate

a. **Vibrația $\nu\text{C}=\text{O}$.** Dialchil-cetonele saturate $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ au, în stare de vapori, o bandă de absorbție intensă la $1738-1742\text{ cm}^{-1}$ [18]. La trecerea în stare lichidă sau în soluție (în dizolvanți nepolari, inerți, ca tetraclorura sau sulfura de carbon), frecvența scade cu $20-25\text{ cm}^{-1}$ (efectul dizolvantului la p. 168). În seria omologă a dialchil-cetonelor, frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ medie este de 1719 cm^{-1} [18—23]. La un număr mare de cetone alifatice cu catene liniare $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$, în care $\text{R}=\text{CH}_3$ și $\text{R}'=\text{metil, etil, amil}$, absorbția apare constant în soluție, la $1719-1720\text{ cm}^{-1}$ [18, 22]. Frecvența scade foarte puțin la lungirea catenei alchil (de exemplu în diamilcetonă, $\nu\text{CO}=1716\text{ cm}^{-1}$).

În dialchil-cetonele cu catenă ramificată în poziția α față de grupa carbonil, frecvența νCO scade foarte puțin (cu aproximativ $2-3\text{ cm}^{-1}$) în comparație cu izomerul neramificat [22]. Metil-izopropil-cetona, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, absoarbe la 1719 cm^{-1} , iar metil-*n*-propil-cetona, la 1720 cm^{-1} . Față de di-*n*-propil cetonă (1716 cm^{-1}), în diizopropil-cetonă $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ frecvența νCO scade cu 3 cm^{-1} . Efectul este puțin mai accentuat la pinaconă $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, care absoarbe la 1711 cm^{-1} . Di-*terț*-butilcetona $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ are frecvența νCO cea mai scăzută din această clasă (1687 cm^{-1}) [23]. Scăderea mai accentuată a frecvenței, în acest caz, a fost atribuită modificării constantei de forță a legăturii datorită compresiei sterice exercitate de grupa *terț*-butil asupra unghiului $>\text{C}=\text{O}$, fapt care se manifestă și în alte proprietăți fizice și chimice. Ramificarea catenei într-o poziție mai îndepărtată de grupa carbonil nu influențează vibrația νCO . De exemplu, o serie de cetone cu scheletul

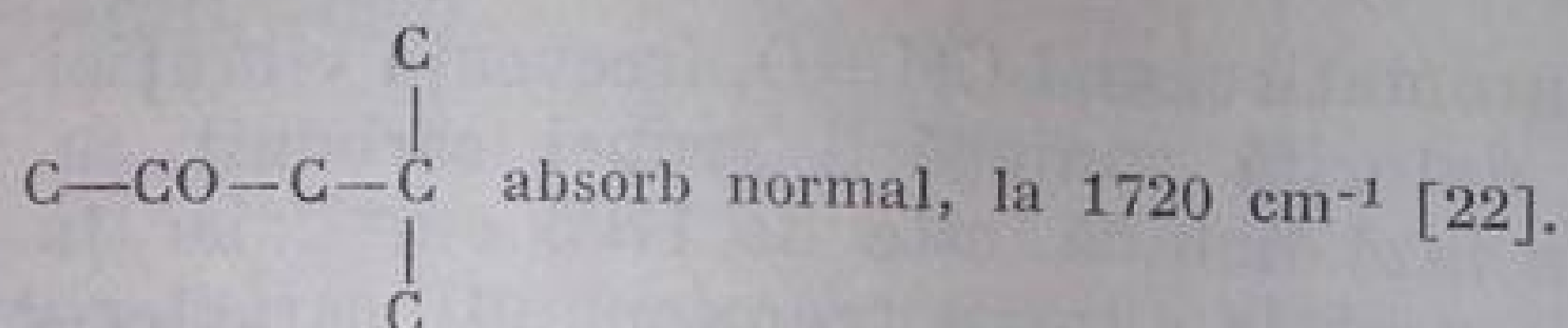


Tabela III.135

Frecvențe νCO și intensitatea absorbțiilor
în dialchil-cetone

Cetona	$\nu\text{CO}, \text{ cm}^{-1}$	$A, \text{ cm}^2/\text{mol}$
CH_3COCH_3	1718	5,45
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	1722	5,24
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	1721	5,25
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	1719	5,09
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	1711	5,75
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$	1687	4,75

În tabela III.135 sînt redate frecvențele caracteristice și intensitățile grupei carbonil din cîteva alchil-cetone saturate (în tetracloretilenă) [23].

Cetonele aromatice neconjugate, cu grupa CO în catena laterală, izolată de inelul aromatic prin cel puțin o grupă CH_2 , au frecvența νCO comparabilă cu dialchil-cetonele saturate. Benzil-metil-cetona $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ absoarbe la 1717 cm^{-1} iar $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ la 1723 cm^{-1} [23].

Aceste valori corespund spectrelor obținute în dizolvanți nepolari. La trecerea în stare lichidă, solidă sau în stare de vapori au loc modificări rela-

tiv mari de frecvență. În cazul în care nu au loc interacțiuni cu dizolvantul de tipul legăturilor de hidrogen, deplasările nu depășesc 25 cm^{-1} . În tabela III.136 se exemplifică variația frecvenței νCO la câteva dialchil-cetone saturate în stare de vapori și în dizolvant inert. Frecvența este practic aceeași în dizolvant nepolar ($\text{CCl}_4, \text{CS}_2$) și în fază lichidă. Se remarcă o diferență mai mare între starea de vapori și lichid.

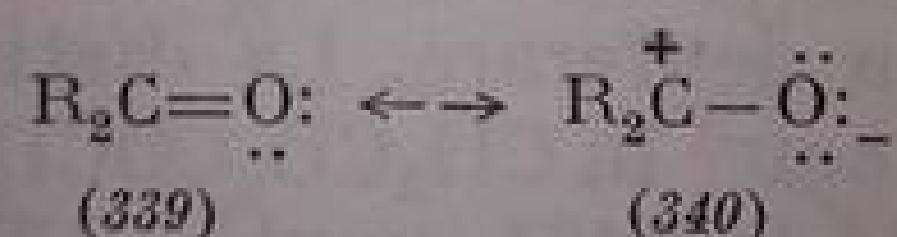
Tabela III.136

Freevențe νCO la câteva cetone în stare de vapori, lichid, sau în soluție

Cetona	νCO (cm^{-1})		
	Vapori [28]	Lichid [18]	Soluție în CCl_4 [22]
Acetonă	1742	1718	1719
Metil-etil-cetonă	1742	1721	1720
Dietil-cetonă	1738	1720	1717
Metil- <i>n</i> -propil-cetonă	1737	1720	1720
Dibutil-cetonă	1733	1718	1716
Dodecil cetonă	1740	1724	1717

Micșorarea frecvenței la trecerea de la starea de vapori la starea lichidă a fost atribuită formării unor asociații între moleculele de cetonă, $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}\cdots\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$

Caracterul polar al grupei $>\text{C}=\text{O}$ permite crearea de legături slabe de tip electrostatic între atomul de carbon mai pozitiv al grupei carbonil și oxigenul polarizat negativ al altei molecule. Prin aceasta se mărește contribuția structurii (340) la starea reală; în acest caz, ordinul legăturii $\text{C}-\text{O}$ scade și, o dată cu aceasta, scade și frecvența νCO [24, 25].



Trecerea de la lichid la starea cristalină provoacă modificări mai profunde, și anume în afară de deplasări au loc apariții și dispariții de benzi. Deplasările datorite stării cristaline sînt, în general, mici și ele se atribuie forțelor intermoleculare de rețea.

Benzile suplimentare datorite stării cristaline diferă după natura celulei elementare din cristal; din acest punct de vedere, gradul de divizare (în pastilă sau în ulei) are o deosebită importanță.

Dispariția benzilor se explică prin dispariția unor forme moleculare care au altă simetrie decît cea din cristal. Spectrele cetonelor în stare lichidă sau în soluție prezintă de fapt benzile tuturor izomerilor conformaționali prezenți; în stare cristalină în care se admite o singură conformație, benzile conformațiilor mai puțin stabile dispar. Prin studiul variației spectrului cu temperatura s-a pus în evidență prezența izomerilor conformaționali în soluție, la dietil-cetonă și la o serie de alte cetone [26].

b. **Vibrații C—H.** Grupa carbonil influențează vibrațiile legăturilor C—H din poziția α . Efectul $-I$ sau de cîmp al grupei $\text{C}=\text{O}$ duce la o schimbare

caracteristică atât a frecvenței cât și a intensității benzilor corespunzătoare acestor legături.

Vibrațiile de valență ale legăturii C—H din grupele CH_2 și CH_3 , activate prin vecinătatea grupei carbonil, manifestă o creștere de circa 25 cm^{-1} pentru modul asimetric și de aproximativ 40 cm^{-1} pentru cel simetric [27].

În fig. III. 84 este redat spectrul metil-etil-cetonei în regiunea νCH și δCH . Se remarcă deplasarea benzilor νCH spre frecvențe mai înalte.

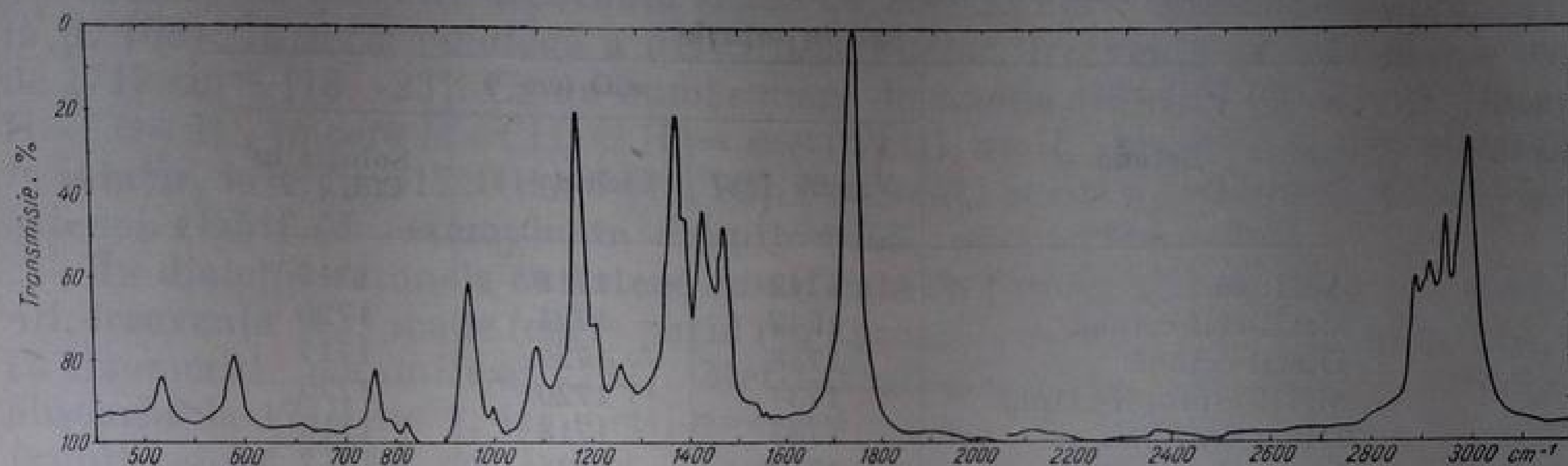
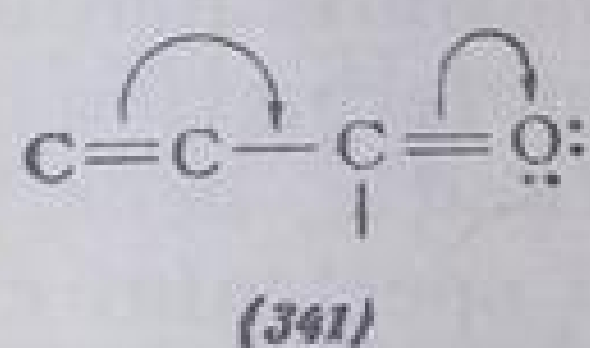


Fig. III. 4. Spectrul infraroșu al metil-etil-cetonei.

Mult mai caracteristice sînt, însă, deplasările benzilor corespunzătoare vibrațiilor de deformare, care permit diferențierea netă a acestor grupe de restul grupelor CH_2 sau CH_3 din moleculă. Frecvența vibrației de forfecare δCH_2 scade de la 1468 cm^{-1} (CH_2 în alcani) la $1400\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$, iar vibrația de deformare simetrică a grupei CH_3 scade de la $1370\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 în alcani) la $1355\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$. De exemplu, în metil-etil-cetonă, grupa metilen activă ($\text{—CH}_2\text{—CO—}$) are vibrația de forfecare la 1414 cm^{-1} , iar grupa CH_3 absoarbe la 1461 și 1360 cm^{-1} . Atribuirea acestor vibrații este confirmată de rezultatele obținute prin deuterare. La dietil-cetonă s-a demonstrat dispariția benzii CH_2 de la 1414 cm^{-1} în $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{COCOD}_2\text{CH}_3$; în $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CD}_3$ dispar benzile grupei CH_3 de la 1461 cm^{-1} și 1379 cm^{-1} [28]. Aceste deplasări pot servi la determinarea gradului de ramificare și a poziției grupei CH_2 în catene.

2. Cetone nesaturate

a. **Vibrația $\nu\text{C=O}$.** 1. *Cetone nesaturate cu duble legături izolate.* În cetonele nesaturate cu o dublă legătură în catenă, neconjugată cu grupa carbonil, frecvențele legăturilor C=O și C=C corespund celor din compușii monofuncționali respectivi. Frecvența medie νCO (în soluție) este de 1719 cm^{-1} și intensitatea medie de $5,40\text{ cm}^3/\text{mol}$ [23] (tabela III.137). Sînt posibile însă interacțiuni în cazuri în care grupa C=O se apropie în spațiu de o dublă legătură.



2. *Cetone α , β -nesaturate.* Conjugarea grupei carbonil cu o dublă legătură (341) provoacă scăderea frecvenței νCO cu aproximativ 40 cm^{-1} față de cetonele saturate. Frecvențele sînt cuprinse între 1665 și 1695 cm^{-1} [29—31].

Tabela III.137

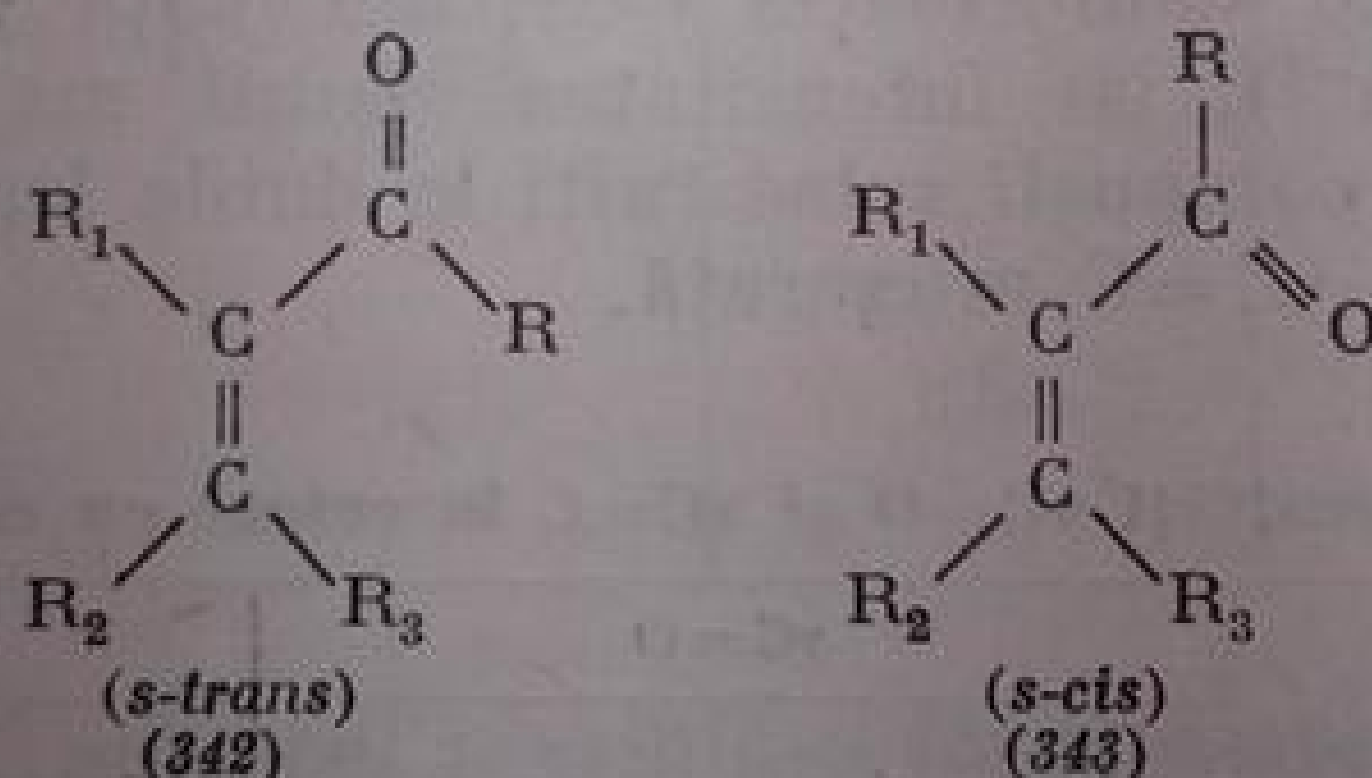
Frecvențe și intensități νCO și $\nu\text{C}=\text{C}$ în cetone nesaturate cu dublă legătură izolată¹ [23]

Formula	$\nu\text{C}=\text{O}$		$\nu\text{C}=\text{C}$	
	Frecvența cm^{-1}	A, cm^2/mol	Frecvența cm^{-1}	A, cm^2/mol
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1723	5,24	1639	0,9
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1718	5,09	1651	1,17
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$ H_3C CH_3	1719	5,29	1645	1,00
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	1716	5,46	1670	0,11
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1718 1724	6,25	1683	0,25

¹ Soluție în tetraclor-etilenă.

Studiul sistematic al unui număr mare de cetone nesaturate cu diferite structuri a permis stabilirea unor relații între frecvența grupei carbonil, respectiv a dublei legături, și structura sau conformația compusului carbonilic α,β -nesaturat [23, 32].

Cetonele α,β -nesaturate din seria alifatică pot exista teoretic în două conformații planare, interconvertibile printr-o rotire de 180° în jurul legăturii simple $\text{C}-\text{C}$ care leagă dubla legătură cu grupa carbonil.



În conformația *s-trans* (342), cele două duble legături sînt orientate paralel una față de cealaltă, iar în conformația *s-cis* (343) ele formează un unghi de 60° .

În cetonele nesaturate în care R_3 este un atom de hidrogen, ambele conformații sînt deopotrivă de stabile. Dacă însă R_3 este o grupă alchil, conformația *s-trans* este împiedicată steric prin interferența grupelor R și R_3 ; molecula adoptă, în acest caz, conformația *s-cis* [23, 33] preferată unei conformații *quasi-trans* [34] în care are loc numai o deviere a celor două grupe. Cele două conformații se deosebesc prin frecvența și intensitatea vibrațiilor νCO și $\nu\text{C}=\text{C}$ [23, 32, 35, 36]. Atribuțiile au fost stabilite cu ajutorul unor molecule a căror conformație era sigur cunoscută pe baza unor argumente stereochemice elementare [23]:


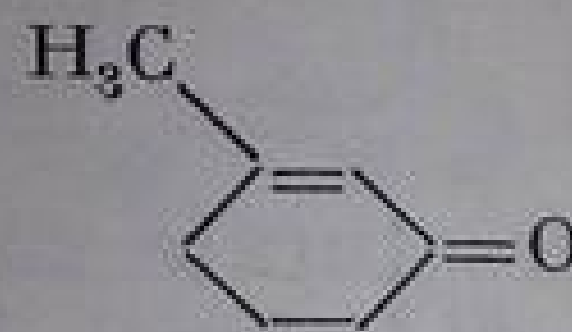
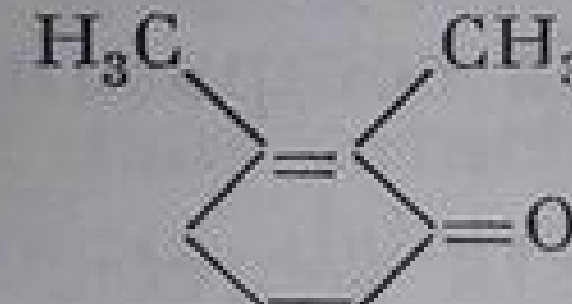
Conformația:	νCO , cm^{-1}	Intensitatea, cm^2/mol
<i>s-trans</i> (342)	1680	9,0
<i>s-cis</i> (343)	1692	4,5

Cetonele α,β -nesaturate ciclice, cu inele netensionate, au cu precizie conformație *s-trans*. Frecvența νCO medie este de 1680 cm^{-1} , iar intensitatea absorbției, circa $9\text{ cm}^3/\text{mol}$.

Deoarece frecvențele inelului de șase atomi sînt apropiate de ale compușilor aciclici, ele pot servi drept etalon. În tabela III.138 s-au redat frecvențele și intensitățile unor reprezentanți din această categorie.

Tabela III.138

Freevențe și intensități νCO și $\nu\text{C}=\text{C}$ din cetone cu conformație *s-trans* [23]

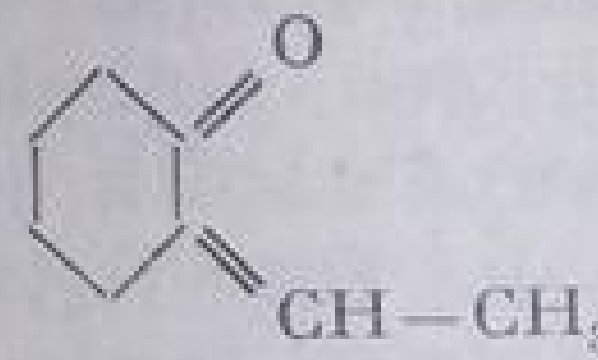
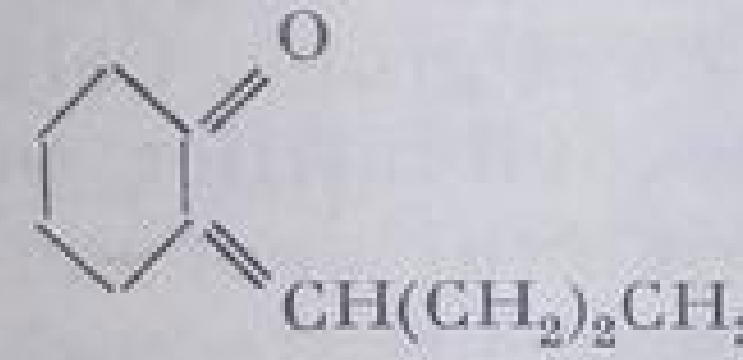
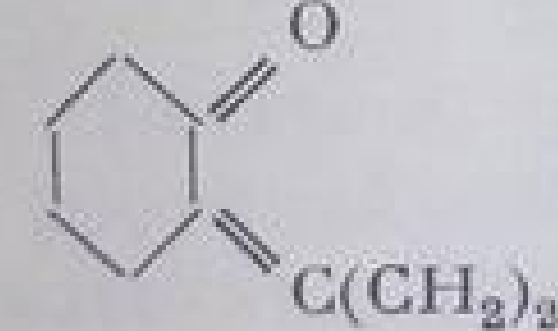
Cetona	$\nu\text{C}=\text{O}$		$\nu\text{C}=\text{C}$	
	Frecvența cm^{-1}	A, cm^3/mol	Frecvența cm^{-1}	A, cm^3/mol
	1691	8,90	1621	0,03
	1680	9,45	1635	1,53
	1673	8,5	1635	1,87

Cetonele α,β -nesaturate ciclice cu dublă legătură exociclică (v. tabela III.139) au cu precizie conformația *s-cis*; frecvența νCO medie este puțin mai ridicată (1692 cm^{-1}), iar intensitatea vizibil mai mică ($4,5\text{ cm}^3/\text{mol}$).

În ambele cazuri, compușii substituiți la dubla legătură cu grupe alchil au frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ și $\nu\text{C}=\text{C}$ micșorată.

Tabela III.139

Freevențe și intensități $\nu\text{C}=\text{O}$ și $\nu\text{C}=\text{C}$ în cetone cu conformație *s-cis*

Formula	$\nu\text{C}=\text{O}$		$\nu\text{C}=\text{C}$	
	Frecvența cm^{-1}	A, cm^3/mol	Frecvența cm^{-1}	A, cm^3/mol
	1693	4,40	1622	4,08
	1692	4,51	1620	4,04
	1685	4,98	1611	3,51

La un număr mare de cetone α, β -nesaturate, frecvențele $C=O$ se încadrează în aceste limite. La o serie de cetone neîmpiedicate steric, de tipul $R-CO-CH=CH_2$ sau $R-CO-CH=CH-R$ *trans*-alchenic, în care R este o grupă metil, etil, *n*-propil sau izopropil [36—38], absorbția $\nu C=O$ în soluție prezintă un dublet atribuit unui echilibru între cele două conformații *s-trans* și *s-cis* (tabela III.140).

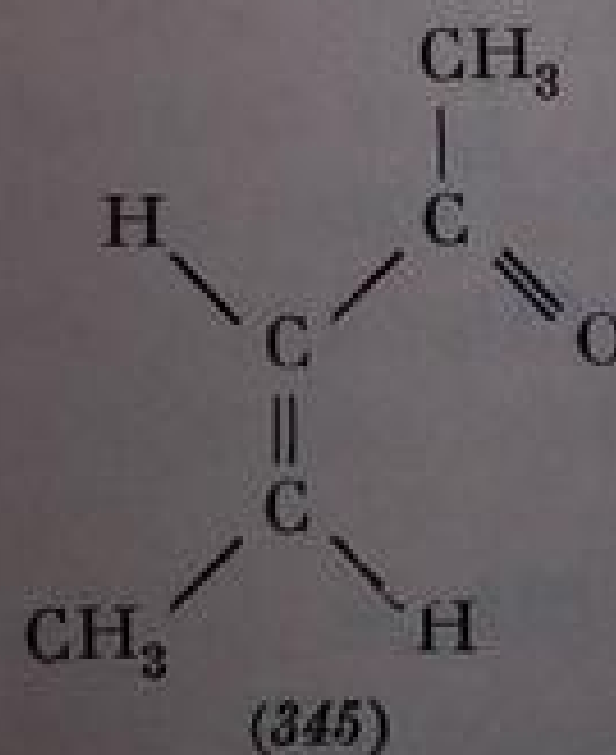
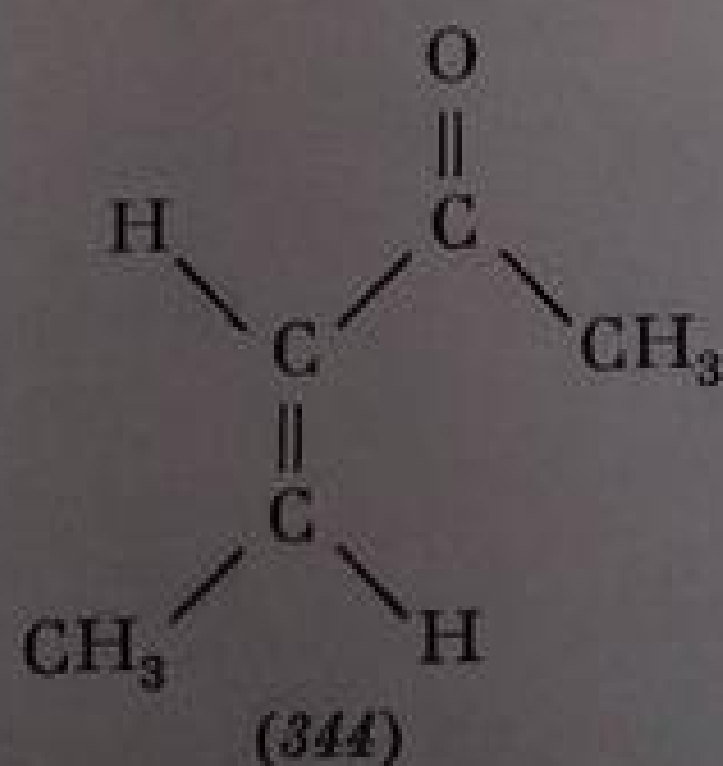
Tabela III.140

Frecvențe și intensități νCO și $\nu C=C$ în cetone α, β -nesaturate fără împiedicare sterică (*s-trans* și amestec) [23]

Formula	$\nu C=O$		$\nu C=C$	
	Frecvența cm^{-1}	$A, cm^2/mol$	Frecvența cm^{-1}	$A, cm^2/mol$
$CH_3-CO-CH=CH_2$	1706	4,93	1618	0,69
$CH_3-CO-C(=CH_2)-CH_3$	1686 1684	6,56	1630	0,68
$CH_3-CH_2-CO-CH=CH_2$	1707 1690	4,80	1619	1,24
$CH_3-CO-CH=C(CH_3)-CH_3$	1701 1682	6,30	1634	1,91
$CH_3-CO-CH=C(CH_3)-CH(CH_3)_2$	1702 1683	6,68	1626	2,57
$CH_3-CO-C(=CH_2)-CH_2CH_3$	1675	6,06	1642	1,34

În stare cristalină, spectrul prezintă o singură absorbție a formei *s-trans*. În soluție, la ridicarea temperaturii, apar benzile formei *s-cis* pînă la stabilirea unui echilibru.

Spectrele *trans*-3-penten-2-onei determinate în amestec de tetracloretilenă-cloroform, între -100 și $+30^\circ C$, sînt reprezentate în fig. III.85. La $-100^\circ C$ apar numai benzile atribuite conformației *s-trans* pure (344), la $1674 cm^{-1}$ (νCO) și $1645 cm^{-1}$ ($\nu C=C$); la ridicarea temperaturii apar și ben-



zile formeii *s-cis* (345), la $1693\frac{1}{2}\text{cm}^{-1}$ și 1630 cm^{-1} . Intensitatea benzilor conformației *s-trans* la -75°C este mai mare decât la $+30^\circ\text{C}$. La temperatura camerei apar ambele perechi de benzi: νCO la 1693 și 1674 cm^{-1} și $\nu\text{C}=\text{C}$ la 1645 și 1630 cm^{-1} [32].

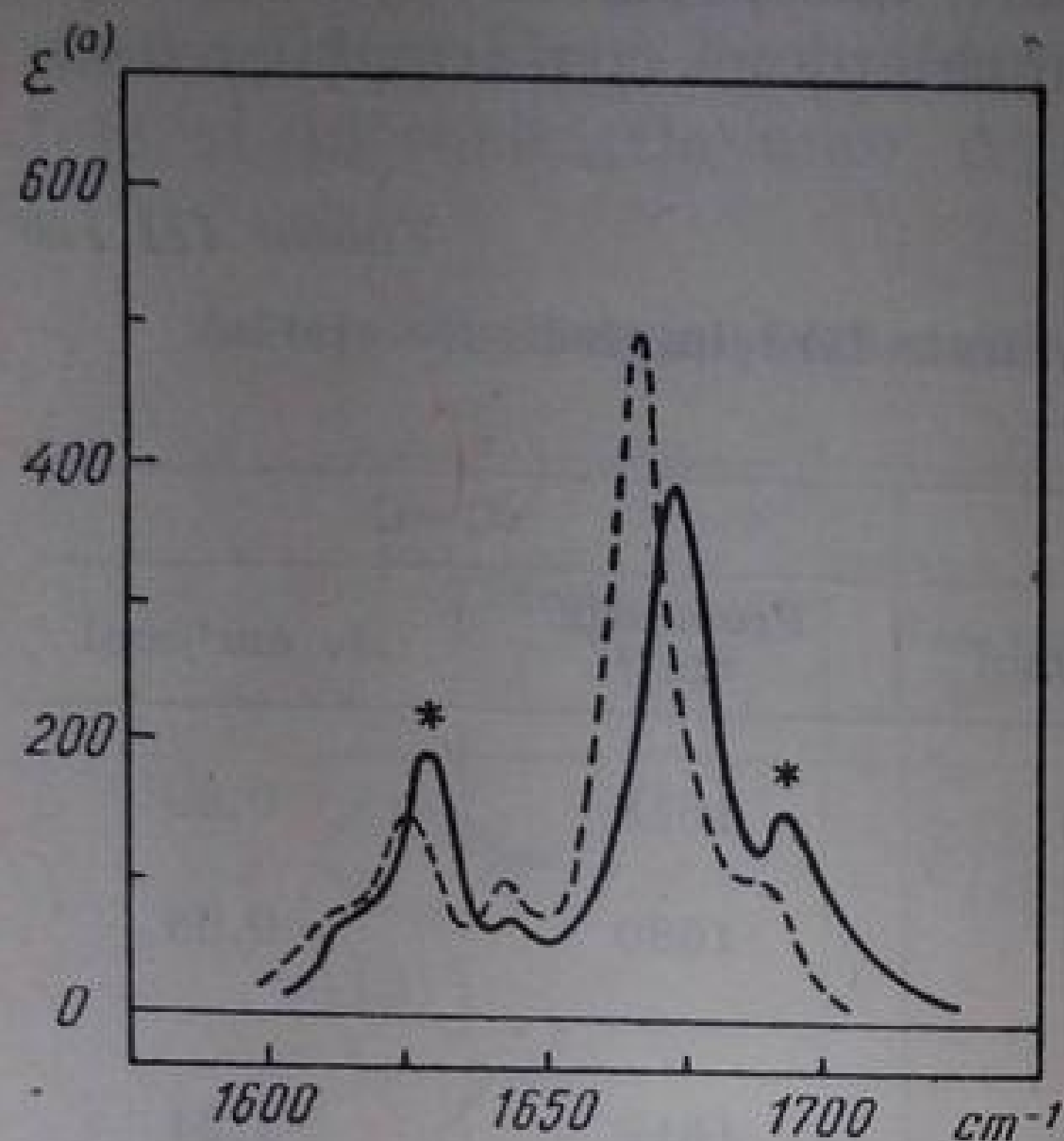


Fig. III. 85. Spectrul infraroșu al *trans*-3-penten-2-onei în amestec de tetracloretilenă-cloroform:

linia continuă — la $+30^\circ\text{C}$; linia întreruptă — la -75°C . Asteriscurile indică benzile care devin mai puțin intense la ridicarea temperaturii.

Cetonele α,β -nesaturate cu dubla legătură *cis*-alchenică, împiedicate steric [grupele R și R₃ din formula (342) interferează], adoptă conformația *s-cis* (343). În spectru apare o sigură absorbție $\nu\text{C}=\text{O}$, la frecvența medie de 1692 cm^{-1} (ca și în cetonele ciclice din tabela III.139); intensitatea benzii este scăzută (aproximativ $4,5\text{ cm}^3/\text{mol}$) (tabela III.141).

b. **Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$.** Frecvența vibrației legăturii $\text{C}=\text{C}$ din compușii carbonilici α,β -nesaturați este micșorată față de aceea din compușii neconjugați (tabela III. 142). Intensitatea benzii prezintă variații mari în funcție de structura moleculei [23, 39].

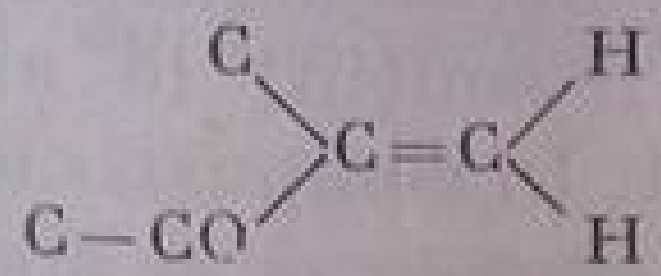
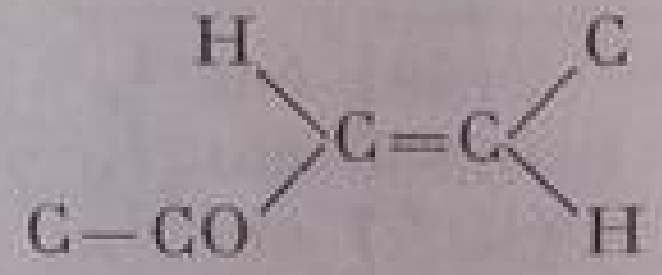
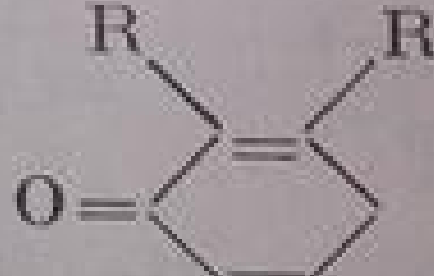
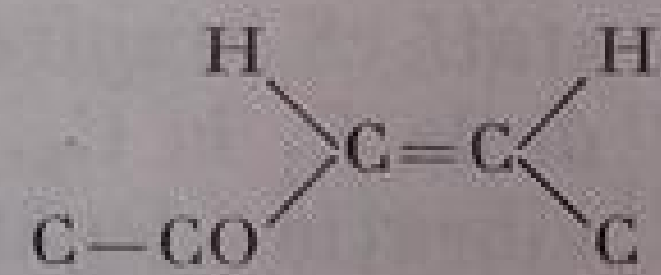
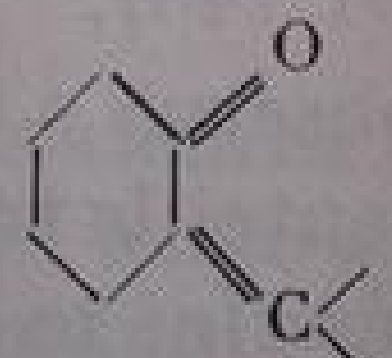
Frecvența cea mai înaltă o au cetonele nesaturate neconjugate, cu dubla legătură în interiorul catenei (1675 cm^{-1}). Intensitatea benzii este în schimb cea mai mică ($0,2\text{ cm}^3/\text{mol}$) din cauza substituției relativ simetrice a legăturii duble. Dacă dubla legătură se află la marginea catenei, frecvența $\nu\text{C}=\text{CH}_2$ scade (1645 cm^{-1}) și intensitatea crește ($1,0\text{ cm}^3/\text{mol}$; tabela III. 137).

Tabela III.141

Frecvențe $\nu\text{C}=\text{O}$ și $\nu\text{C}=\text{C}$ în cetone cu împiedicarea sterică (conformație *s-cis*)

Cetona	$\nu\text{C}=\text{O}$		$\nu\text{C}=\text{C}$	
	Frecvența cm^{-1}	A, cm^3/mol	Frecvența cm^{-1}	A, cm^3/mol
$\text{CH}_3-\text{CO}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1699	3,61	1618	2,30
$\text{CH}_3-\text{CO}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	1697	3,99	1616	2,87
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1693	3,88	1622	6,28
$\text{CH}_3-\text{CO}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1696	4,45	1626	1,70
$\text{CH}_3-\text{CO}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1689	4,98	1622	2,66

Tabela III.142

Frecvențe $\nu_{C=C}$ în cetone nesaturate			
Cetona	Frecvența cm^{-1}	A cm^3/mol	Conformația
<i>Neconjugată</i>			
— dubla legătură în interiorul catenei	1675	0,2	
— dubla legătură marginală	1645	1,0	
<i>Conjugată, neîmpiedicată steric</i>			
(C=C marginal) 	1625	0,75	<i>s-cis</i> <i>s-trans</i>
(C=C <i>trans</i> -alchenic) 	1635	2,0	<i>s-cis</i> <i>s-trans</i>
(C=C în inel) 	1635	1,87	<i>s-trans</i>
<i>Conjugată, împiedicată steric</i>			
(C=C <i>cis</i> -alchenic) 	1620	2—6	<i>s-cis</i>
(C=C <i>cis</i> -inel) 	1620	circa 4	<i>s-cis</i>

În cetonele α, β -nesaturate, variațiile de intensitate ale benzii $\nu_{C=C}$ sînt mari (0,7—6 cm^3/mol). Dacă dubla legătură conjugată se află la marginea catenei se observă o scădere a frecvenței (1625 cm^{-1}), în timp ce intensitatea absorbției păstrează valori mici (0,75 cm^3/mol). În compuși cu dubla legătură în interiorul catenei, tipul de substituție la legătura respectivă are o influență considerabilă asupra frecvenței $\nu_{C=C}$. În cetonele cu dubla legătură disubstituită *trans*, frecvența variază în jurul valorii din compușii neconjugăți cu dubla legătură marginală (aproximativ 1635 cm^{-1}). Spre deosebire de grupa C=O, la legătura C=C nu se observă diferențe între compușii ciclici cu conformație *s-trans* și cei neîmpiedicați steric (tabela III.138 și tabela III. 140); intensitatea crește la aproximativ 2,0 cm^3/mol . În cetonele împiedicate steric cu conformație *s-cis* frecvența $\nu_{C=C}$ este mai scăzută decît în compușii cu conformație *s-trans*. Intensitatea variază însă în limite largi (2—6 cm^3/mol); ea este, în medie, cu 3,54 cm^3/mol mai mare decît la compușii cu conformație *s-trans*. O excepție o prezintă ciclohexanona (*s-trans*, ciclic), în care frecvența este de 1621 cm^{-1} , iar intensitatea extrem de mică (0,03 cm^3/mol) [23].

Diferența $\Delta\nu$ între frecvența vibrațiilor $\nu_{C=O}$ și $\nu_{C=C}$ dă indicații despre natura sistemului conjugat. La compușii cu împiedicare sterică sau

cu conformație *s-cis*, $\Delta\nu > 60 \text{ cm}^{-1}$, în timp ce la cetonele conjugate, neîmpiedicate steric sau cu conformație *s-trans*, $\Delta\nu < 60 \text{ cm}^{-1}$ [23].

3. Cetone aromatice

a. **Aril-alchil-cetone și diaril-cetone.** În general, frecvența νCO din aril-cetone este mai joasă decât în alchil-cetone, atingând valoarea limită de 1639 cm^{-1} în cazul benzofenonei substituite în poziția *para* cu grupa $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. În diaril-cetone, frecvența grupei carbonil este dependentă de natura inelelor aromatice și a substituenților pe care acestea îi conțin; la aril-alchil-cetone se adaugă influența structurii radicalului alchil. În compușii cu formula (346), frecvența νCO scade în ordinea:

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (346)$	R=alchil	1691 cm^{-1} ,
	alchenil, $\text{C}=\text{C}-\text{R}$	1680 cm^{-1} ,
	ciclopropil	1677 cm^{-1} ,
	cicloalchil cu inel mai mare de patru atomi	1666 cm^{-1} ,
	fenil	1664 cm^{-1} ,

b. **Aril-alchil-cetone $\text{Ar}-\text{CO}-\text{R}$.** Frecvența νCO medie într-o serie de fenil-alchil- și xilil-alchil-cetone este de $1690 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (în CCl_4) [22]. Se constată că lungirea catenei alchil, de la C_1 la C_9 , nu influențează vibrația legăturii $\text{C}=\text{O}$ (v. tabela III.143).

Tabela III.143

Frecvențe νCO în aril-alchil-cetone [22]

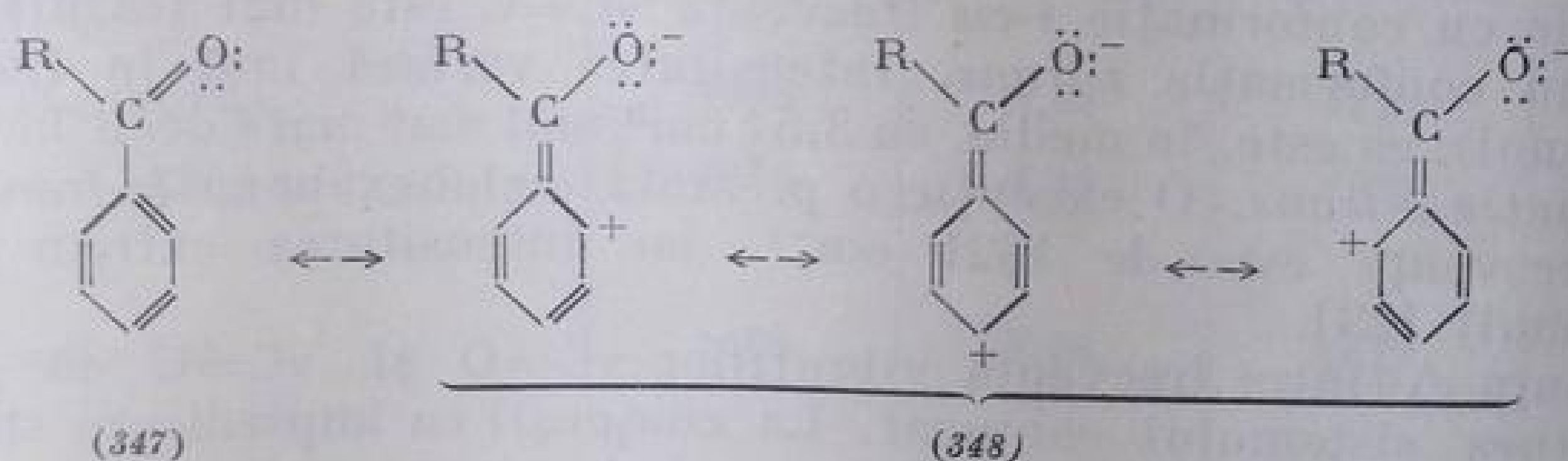
Cetona	νCO (în CCl_4) cm^{-1}
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	1691
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1692
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ($n=4\dots 9$)	1690
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	1691
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1689
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ($n=3\dots 9$)	1690
α -Naftil- $\text{CO}-\text{CH}_3$	1685 ¹
β -Naftil- $\text{CO}-\text{CH}_3$	1685
9-Fenantril- $\text{CO}-\text{CH}_3$	1685 ²

¹ După [40]

² După [41]

Se observă o ușoară scădere a frecvenței la trecerea din seria benzenului în seria naftalinei [40] și a fenantrenului [41]. Deoarece vibrația $\nu\text{C}=\text{O}$ depinde în primul rând de gradul de conjugare al grupei carbonil cu inelul aromatic se admite, în cazul diaril-cetonei și al aril-alchil-cetonei (347), o contribuție mai mare a structurilor dipolare (348) în

care ordinul legăturii carbon-oxigen este mai mic decât în cazul dialchil-cetonei [40].



În urma studierii efectului substituenților din inelul benzenic în acetofenonele substituite în pozițiile *orto*, *meta* și *para* cu grupe care au efecte *I* și *E* diferite, s-a tras concluzia că frecvența vibrațiilor νCO este determinată de efectul inductiv și de conjugare (*I* și *E*) al substituenților, în timp ce intensitatea absorbției depinde în cea mai mare măsură de efectul de conjugare *E* [42].

În acetofenonele substituite în poziția *para* (tabela III.144), frecvența maximă apare la nitro-derivat ($\nu\text{CO}=1700\text{ cm}^{-1}$), iar cea minimă la amino-derivat (1677 cm^{-1}). Atomii de halogen și grupa CH_3 provoacă deplasări mici ($2\text{--}4\text{ cm}^{-1}$) față de acetofenonă.

Tabela III.144

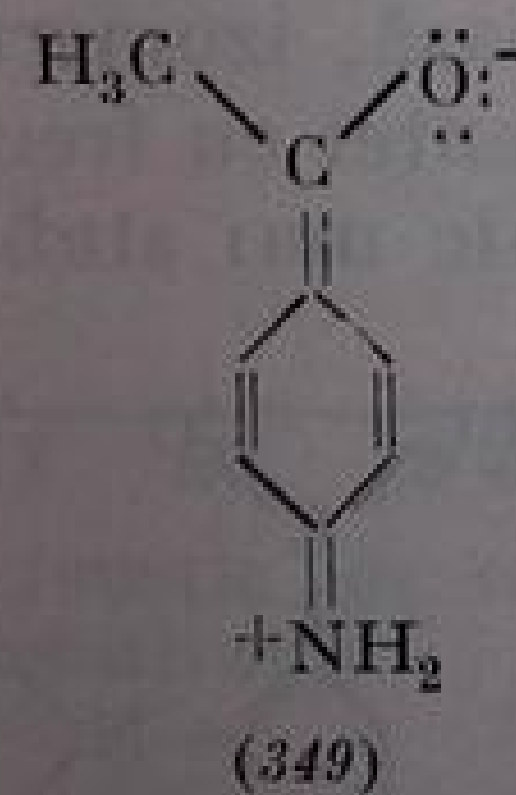
Frecvența și intensitatea $\nu\text{C=O}$ în acetofenone substituite [42]

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	νCO cm^{-1}	Intensitatea absorbției integrate $1\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot 10^{-1}$	ϵ_{max}	σ -Hammett
X= NH_2	1677	2,38	597	-0,660
OCH_3	1684	—	—	-0,268
CH_3	1687	2,44	685	-0,170
H	1691	2,20	650	$\pm 0,000$
F	1692	2,17	656	+0,062
Cl	1692	2,25	637	+0,227
Br	1693	2,24	639	+0,232
I	1693	2,39	709	+0,276
NO_2	1700	1,90	621	+0,778

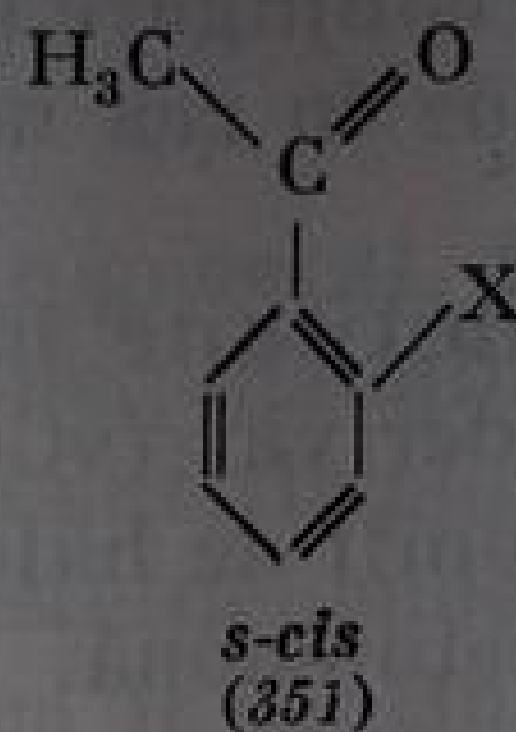
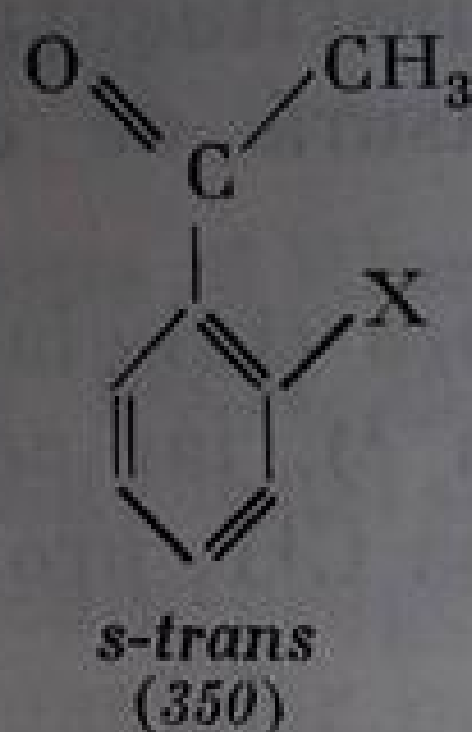
Sensul și valoarea deplasărilor sînt în concordanță cu efectele exercitate de substituenți asupra repartiției electronice din grupa C=O . Grupa CH_3 , cu efect predominant $+I$, acționează în același sens cu efectul slab $-I$ și $-E$ al grupei carbonil; se înregistrează o ușoară scădere a frecvenței. La grupa NH_2 , donoare de electroni, efectul $+E$ puternic primează asupra efectului $-I$ slab al acestei grupe; este favorizată conjugarea în sensul structurii (349) în care ordinul legăturii C=O scade sensibil. Halogenii, cu efect $-I$ puternic și cu efect $+E$ slab, par să nu aibă influență asupra frecvenței νCO . În acest caz, efectul $-I$ și $+E$ al atomilor de halogen compensează efectul $-I$ și $-E$ al grupei C=O . Dependența ordinului legăturii de efectele electronice ale grupelor R este pusă în evidență prin raportarea frecvenței νCO la constanta σ -Hammett a substituenților [43] (tabela III.144). Frecvența scade la valori σ -Hammett negative mai mari ($-0,660$) și crește la valorile σ -Hammett pozitive ($+0,778$); relația este liniară.

S-a stabilit că există o concordanță între frecvența νCO și energia de rezonanță dependentă de efectul de conjugare [44, 45].

În acetofenonele substituite în poziția *meta*, variațiile de frecvență se atribue, în primul rînd, efectului inductiv; se remarcă, de asemenea, o micșorare a intensității benzilor. Există, și în acest caz, un paralelism între variația frecvenței și a constantei σ -Hammett [42].



În acetofenonele substituite în poziția *orto*, în afară de efectul inductiv ($\pm I$) și de conjugare ($\pm E$), intervin și efectele steric și de câmp. Molecula poate exista într-o formă *s-trans* (350) și o formă *s-cis* (351) (v. și p. 411).



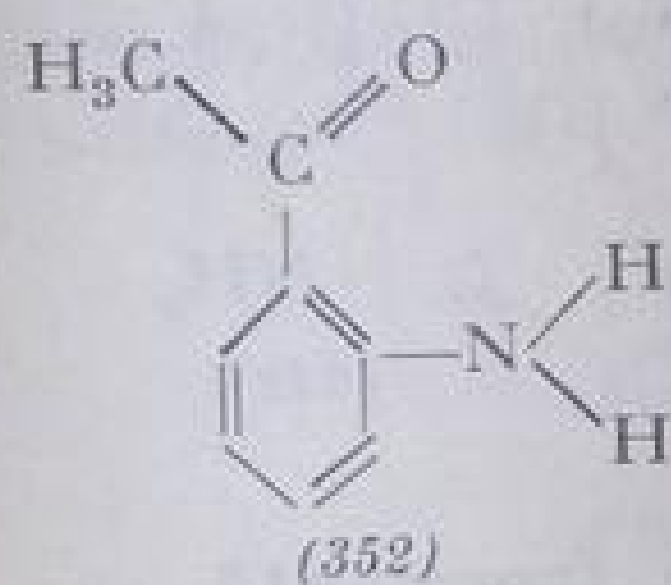
o-Metil- și 2,3,5,6-tetrametil-acetofenona au câte o singură absorbție la 1690, respectiv 1704 cm^{-1} . În tetrametil-derivat se admite o deviere a grupei $\text{CO}-\text{CH}_3$ de la coplanaritate, datorită repulsiei între grupele CH_3 și acetil din poziția *orto* [42]. Frecvența și intensitatea absorbțiilor νCO la alchil-acetofenone [23] sînt redată în tabela III.145.

Tabela III.145

Frecvențe și intensități de absorbție νCO la alchil-acetofenone [23]

Compusul	νCO cm^{-1}	Intensita- tea cm^2/mol	Compusul	νCO cm^{-1}	Intensita- tea cm^2/mol
	1693	6,01		1684	7,13
	1689	6,56		1705	6,80

o-Clor-, brom- și nitro- acetofenonele în soluție de CCl_4 prezintă câte două benzi care au fost interpretate ca rezultat al existenței unui echilibru între structurile *s-cis* (351) și *s-trans* (350) [42]. Ramura cu frecvență mai înaltă a dubletului a fost atribuită izomerului *s-cis*, iar cea cu frecvență mai joasă, izomerului *s-trans*. La scăderea temperaturii crește intensitatea componentei cu frecvență înaltă; absorbția corespunde, deci, izomerului termodinamic mai stabil (*s-cis*).

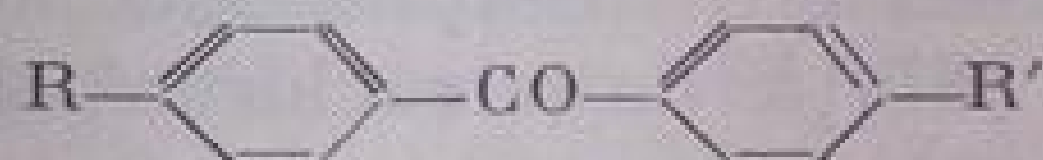


Spectrul *o*-fluor-acetofenonei prezintă o singură bandă la 1692 cm^{-1} , corespunzătoare componentului cu frecvență joasă (*s-trans*) a dubletului din *o*-clor- și brom-acetofenone. Din variațiile acestei frecvențe se constată că, pe măsură ce volumul atomului de halogen se mărește, conformația preponderentă devine *s-cis*; acest fapt a fost atribuit unui *orto*-efect.

În *o*-amino-acetofenonă (352), legătura de hidrogen intramoleculară din conformația *s-cis* provoacă o scădere a frecvenței νCO la 1653 cm^{-1} (v. și Compușii chelatici ai hidroxi-cetonelor, v. p. 437).

c. **Diaril-cetone.** În diaril-cetone, prezența a două grupe aril face ca frecvența ν_{CO} să scadă la 1664 cm^{-1} (benzofenonă în CCl_4) [18, 21, 22] (tabela III.146). Ca și la acetofenone, substituenții influențează vibra-

Tabela III.146

Frecvența ν_{CO} în benzofenone *para*-substituite [22]

R	R'	$\nu_{\text{C=O}}, \text{cm}^{-1}$	σ -Hammett
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1639	-0,972 ¹
NH_2	H	1651	-0,660
OCH_3	OCH_3	1655	-0,268
CH_3	CH_3	1659	-0,170
OCH_3	H	1658	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	1664	
CH_3	H	1661	
H	H	1664	
Cl	H	1667	+0,227
Br	H	1665	+0,232
Cl	Cl	1670	

¹ După [43].

ția grupei carbonil. S-au stabilit relații între frecvența ν_{CO} și o serie de constante fizice, termodinamice și cinetice [22]. De exemplu, între constanta σ -Hammett și frecvența ν_{CO} din benzofenonele substituite în poziția *para* există o relație liniară (fig. III.86).

În fenil-cicloalchil-cetone, (de ex: în ciclobutil-, ciclopentil- și ciclohexil-fenil-cetonă) frecvența $\nu_{\text{C=O}}$ este de $1686\text{--}1687 \text{ cm}^{-1}$ [22]. Fenil-ciclopropil-cetona are frecvențe mai joase de 1677 cm^{-1} , apropiate de aceea a fenil-cetonelor- α,β -nesaturate (în $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ la 1680 cm^{-1}). Înlocuirea grupei fenil cu stiril mărește frecvența cu aproximativ 5 cm^{-1} [22].

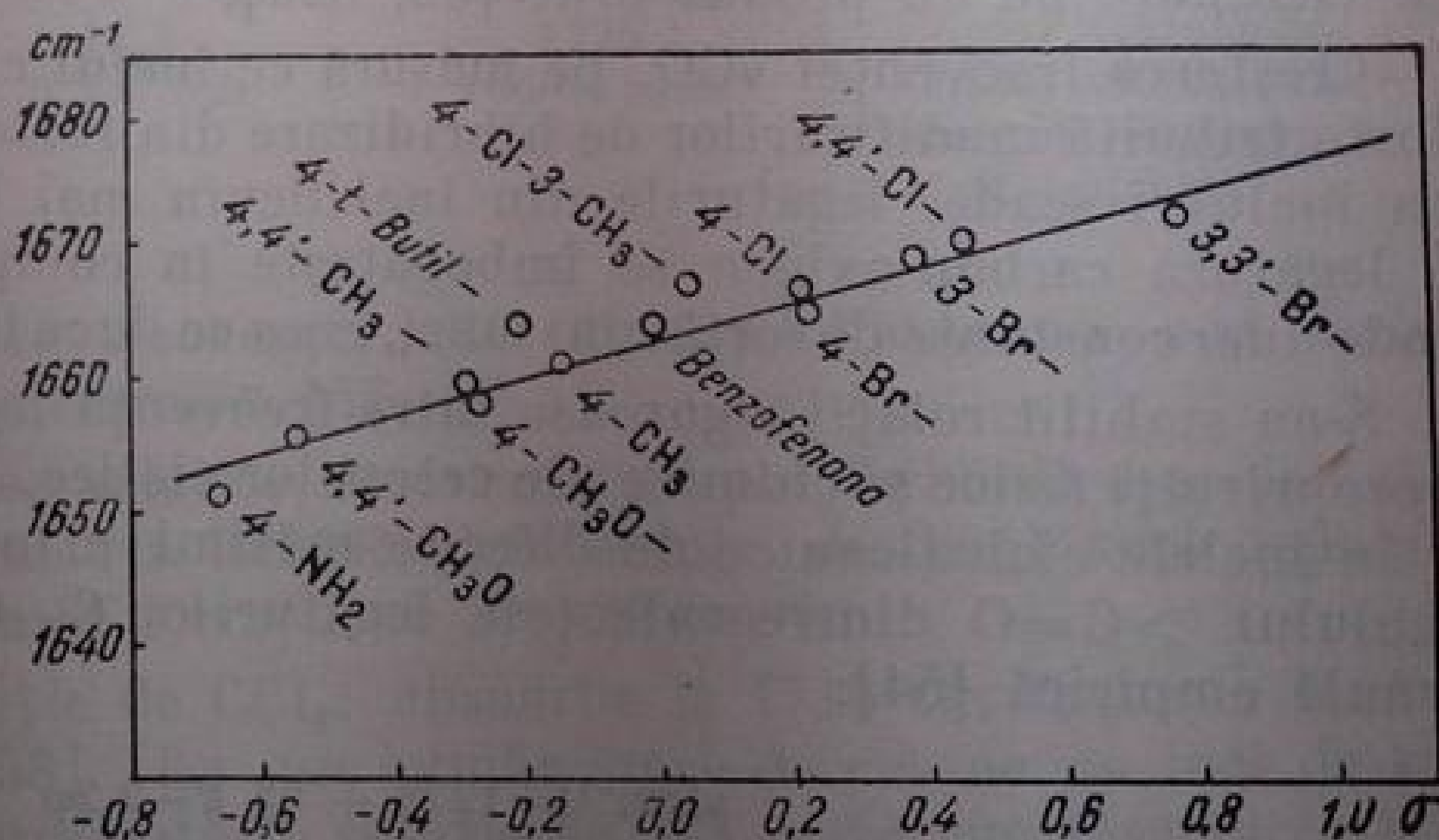


Fig. III.86. Variația frecvenței ν_{CO} în funcție de constanta σ -Hammett în benzofenone substituite.

4. Cetone mono- și policiclice

În cetonele *monociclice saturate*, frecvența ν_{CO} variază cu mărimea inelului cicloalcanic din care face parte grupa carbonil [46—48]. În seria ciclanonelor cu inel de trei pînă la opt atomi de carbon, frecvența scade în ordinea

$$C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 \approx C_8$$

În tabela III.147 sînt redată frecvențele ν_{CO} pentru cetonele cu inel de 4—8 atomi, determinate în soluție de tetraclorură de carbon [49, 50].

Tabela III.147

Frecvența ν_{CO} în cetone ciclice (soluție 10 % în CCl_4)

Cetona	ν_{CO} , cm^{-1}	ν_{CO} calculat	φ , grade
Ciclobutanona	1788	1791	82
Ciclopentanona	1746	1750	101
Ciclohexanona	1715	1717	116
Cicloheptanona	1703	1704	121
Ciclooctanona	1702	1701	133

Cetonele cu inel de șase atomi au frecvența apropiată de a cetoneilor saturate alifactice (1720 cm^{-1} în acetonă). Frecvența crește cu aproximativ 40 cm^{-1} la inelul de cinci atomi [51] și cu aproximativ 60 cm^{-1} la inelul de patru atomi. Pentru ciclopropanonă (obținută din cetină și diazometan) se atribuie o bandă la 1825 cm^{-1} , însă rezultatele sînt nesigure deoarece determinările au fost efectuate pe un produs brut [52, 52a].

Creșterea frecvenței ν_{CO} , pe măsură ce inelul cicloalcanic se micșorează, a fost atribuită modificărilor de hibridizare din inelele mici [53]. Cu cît mărimea inelului scade, legăturile din inel devin mai bogate în componentă p , iar legătura carbon-oxigen se îmbogățește în componentă s . Aceasta corespunde unei constante de forță mai mari, ceea ce duce la creșterea frecvenței ν_{CO} .

S-au stabilit relații riguroase între frecvența legăturii carbonil și o serie de proprietăți fizice și chimice ale cetoneilor ciclice. Astfel, variația frecvenței CO în inelele cicloalcanice de diferite mărimi a fost corelată cu deformarea unghiului $>\text{C}=\text{O}$ dintre valențele legăturilor $\text{C}-\text{C}$; s-a stabilit următoarea formulă empirică [54]:

$$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1278 + 68 k - 2,2\varphi$$

cu ajutorul căreia se poate determina (în grade) unghiul φ ($>\text{CO}$) la o serie de ciclanone simple [47] (k este constanta de forță a legăturii $\text{C}=\text{O}$ din dialchil-cetone, exprimată în 10^{-5} dyn/cm ; în consecință, în relația dată, $k = 10,2 \pm 0,3$) (v. tabela III.148).

Valorile obținute pe această cale sînt redată în ultimele coloane ale tablei III. 147. Din cauza nepreciziei lui k , valorile menționate au numai o importanță comparativă; erorile sînt de $\pm 9^\circ$. Rezultate foarte puțin diferite

au obținut și alți autori [50, 55]. Astfel, s-a putut stabili inegalitatea unghiurilor din ciclobutanonă (v. fig. III.87), care presupune configurația neplanară a moleculei [56]. Frecvența ν_{CO} înaltă din ciclobutanonă a fost atribuită de unii autori [57] unui efect mecanic și nu electronic [49, 53] (v. mai jos).

Deoarece frecvența legăturii $\text{C}=\text{O}$ este sensibilă atât la efecte electronice cât și mecanice (de cuplaj), s-a propus utilizarea constantei de forță ca termen de comparație la aprecierea caracterului legăturii $\text{C}=\text{O}$ [57]. Pe baza valorilor calculate ale lui k [54, 57] s-au stabilit efectele dominante care determină variația frecvenței ν_{CO} la un număr mare de cetone din diferite clase (v. tabela III.148).

După acest calcul, legătura $\text{C}=\text{O}$ din ciclobutanonă are aproximativ aceeași constantă de forță ($10,3 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$) ca și în cetonele saturate aciclice. Creșterea frecvenței este atribuită de autori faptului că în inelul de patru atomi unghiul format de legătură $\text{C}=\text{O}$ cu legătura $\text{C}-\text{C}$ adiacentă este mai mic decât în cetonele normale; această dispoziție geometrică mărește posibilitatea de cuplaj între oscilatorii $\text{C}=\text{O}$ și $\text{C}-\text{C}$ învecinați.



Fig. III. 87. Geometria moleculei de ciclobutanonă.

Tabela III.148

Frecvențe ν_{CO} în cetone [57]			
Compus carbonilic	$k \cdot 10^{-5} \text{ dyn/cm}$	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$	Efect dominant
Cetone saturate	10—10,3	1706—1725	
Cetone nesaturate	9—9,8	1650—1750	Efect de conjugare
Cetone halogenate	10,3—10,9	1725—1765	Efect inductiv
Ciclobutanona	10,3	1775	Cuplaj vibrațional
Chinone	9,5—9,9	1660—1690	Cuplaj vibrațional + efect de conjugare + efect inductiv

În consecință, creșterea frecvenței ν_{CO} din ciclobutanonă s-ar datori unui efect mecanic și nu electronic [57, 57 a].

Ca și în cazul cetonelelor aciclice, frecvența grupei carbonil din ciclanone este aproximativ aceeași în faza lichidă și în soluții de dizolvanți nepolari; în fază de vapori, frecvența ν_{CO} crește cu $20\text{—}25 \text{ cm}^{-1}$.

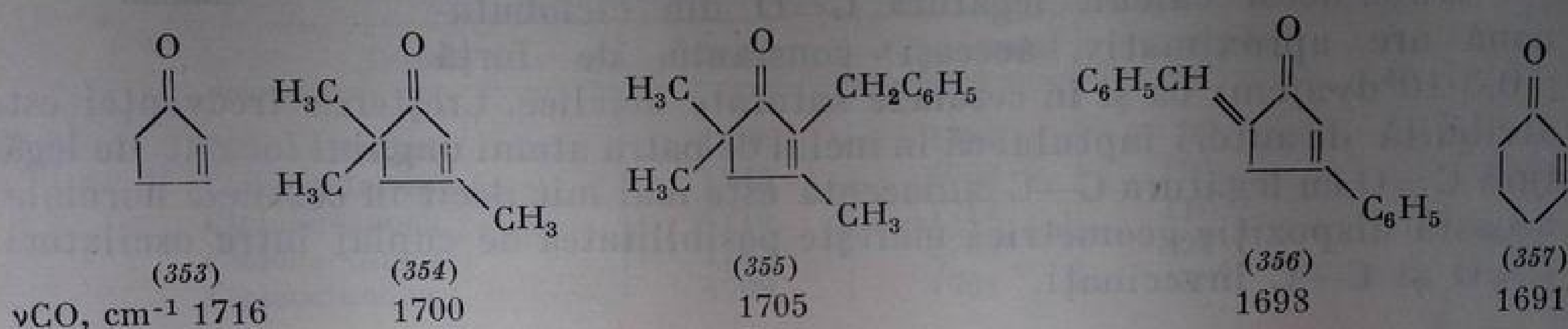
Ciclohexanona, în soluție de CCl_4 , absoarbe la 1715 cm^{-1} , iar în fază de vapori, la 1742 cm^{-1} [18,58]. La un număr mare de cetone cu inel de șase atomi, frecvența ν_{CO} , determinată în soluție de CCl_4 , este cuprinsă între 1710 și 1720 cm^{-1} [46].

Ciclopentanona și cetonele cu inel de cinci atomi au frecvența cu $30\text{—}40 \text{ cm}^{-1}$ mai înaltă decât în inelele netensionate (v. tabela III.147). În ciclopentanona, frecvența ν_{CO} este de 1746 cm^{-1} în soluție și 1750 cm^{-1} în stare lichidă [18, 58]. Banda grupei carbonil din ciclopentanone este dedublă [59], cu cele două componente la 1730 și 1750 cm^{-1} [60]. Această dedublare a fost explicată în mai multe moduri de diferiți autori [46, 59, 60]; ea se datorește, cu cea mai mare probabilitate, unei rezonanțe Fermi [59—61].

Cicloheptanona și ciclooctanona au frecvența ν_{CO} puțin mai joasă decât ciclohexanona [18, 58]; micșorarea frecvenței a fost atribuită unui efect de hibridizare [48].

La ridicarea temperaturii pînă la $+85^{\circ}\text{C}$, banda grupei carbonil din ciclooctanonă ($1689\text{--}1711\text{ cm}^{-1}$) prezintă un umăr la 1730 cm^{-1} , care a fost atribuit apariției unui izomer conformațional [62].

În *cetonele α,β -nesaturate*, frecvența ν_{CO} scade cu aproximativ $35\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ față de compușii saturați corespunzători [46, 63, 64]. Ciclopentenona (353) absoarbe la 1716 cm^{-1} [18]. În trimetil-derivații (354) și (355), frecvența scade la 1700 cm^{-1} [65]. În benziliden-ciclopentenone (356), conjugarea carbonilului cu duble legături *endo*- și *exo*-ciclice provoacă scăderea frecvenței ν_{CO} la 1698 cm^{-1} .

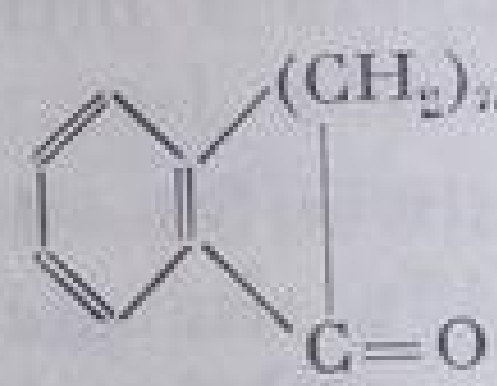


Același efect se observă și la ciclohexenone α,β -nesaturate care absorb între 1664 și 1691 cm^{-1} [66]. Ciclohexenona (357) cu conformație *s-cis* absoarbe la 1691 cm^{-1} , iar *trans*-2-cicloheptenona și 2-ciclooctenona, la 1712 cm^{-1} [66a]. Ciclopropenona tensionată absoarbe la 1855 cm^{-1} [66 b]. În compușii substituiți cu grupe CH_3 , frecvența ν_{CO} scade pînă la limita inferioară a intervalului (cîțiva reprezentanți au fost redați în tabela III.138 și au fost discutați cu cetonele α,β -nesaturate aciclice).

În benzociclanone, frecvența grupei carbonil variază cu mărimea inelului cicloalcanic [64]. Scăderea frecvenței ν_{CO} la trecerea de la α -indanonă la α -tetralonă respectiv α -benzo-suberonă, a fost observată încă de mult [64, 67]. Pentru seria de benzociclanone cu formula generală (358) în care $n=2\cdots 9$, frecvențele ν_{CO} sînt redată în tabela III.149.

Tabela III.149

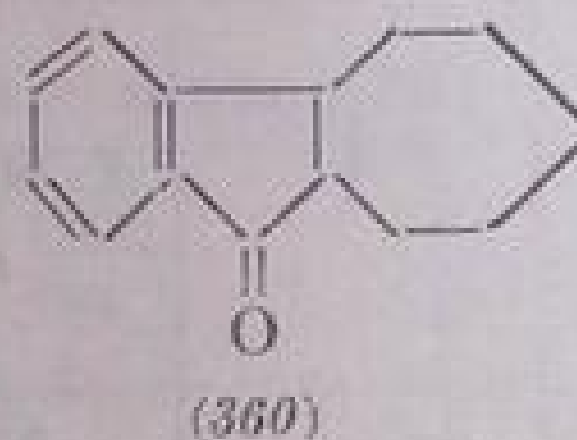
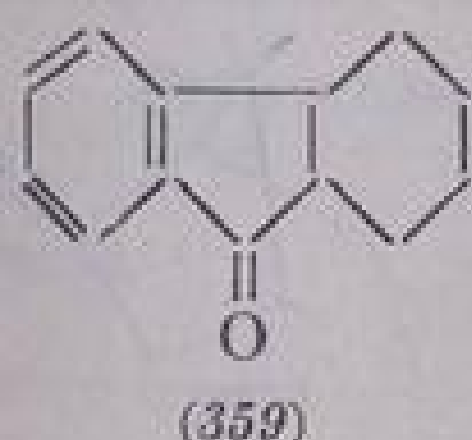
Frecvențe ν_{CO} (cm^{-1}) în benzociclanone și ciclanone¹

Benzociclanona	n	Numărul de atomi din inel	Benzociclanonă		Ciclanonă
			ν_{exp}	ν_{calc}^2	
 (358)	2	5	1723	1718	1751
	3	6	1681	1682	1715
	4	7	1676	1671	1704
	5	8	1667	1669	1702
	9	12	1685	—	—

¹ Lichid.² Valori obținute scăzînd, pentru efectul conjugării, 33 cm^{-1} , din valorile corespunzătoare în ciclanone.

Conjugarea cu inelul benzenic scade frecvența cu aproximativ 33 cm^{-1} . Variația frecvenței se atribuie efectului de hibridizare [68].

Pentru ciclanone mai complexe de tipul (359) și (360), în care inelul de cinci atomi este condensat cu un inel de șase atomi (359) frecvența νCO este de 1715 cm^{-1} , iar în compusul (360), cu inel de șapte atomi, frecvența este de 1706 cm^{-1} [69].



5. Cetone biciclice și policiclice cu punte

a. **Vibrația νCO .** Ca și în cazul cetoneilor monociclice, frecvența νCO din cetonele bi- și policiclice este determinată de mărimea inelului [47, 48]. În sisteme netensionate, valoarea frecvenței este puțin mărită față de aceea din cetona monociclică cu inelul corespunzător. În sistemele tensionate, frecvența crește și variază în funcție de poziția pe care o ocupă grupa carbonil. Cele mai înalte valori νCO ($1770\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$) se întâlnesc la compușii biciclici cu punte de tipul bicicloheptan-7-onei (v. tabela III.150) [70, 76]. Aceste frecvențe crescute, comparabile cu cele găsite în cazul inelelor de patru atomi, sînt datorite probabil modificărilor de hibridizare impuse de tensiunea creată în ciclu.

În tabela III.150 sînt redată frecvențele νCO caracteristice ale unor sisteme bi- și triciclice.

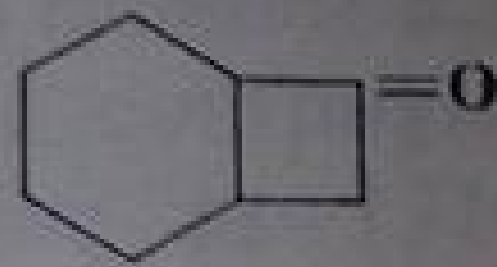

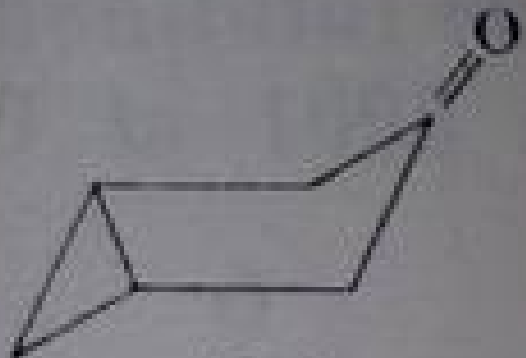
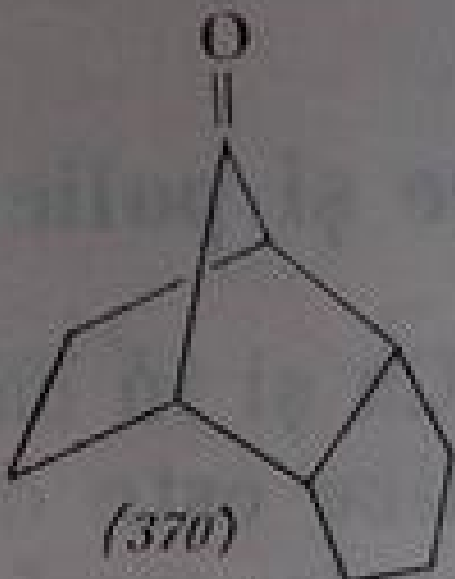
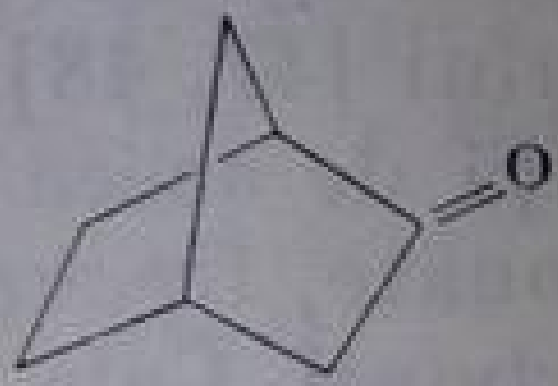
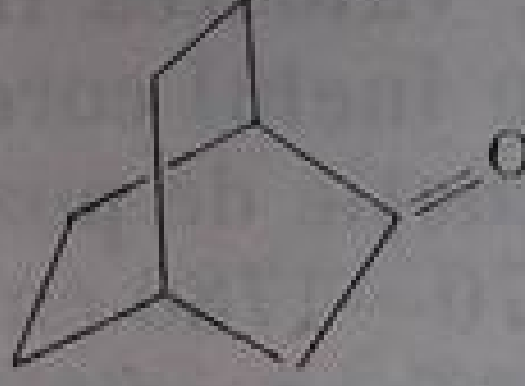
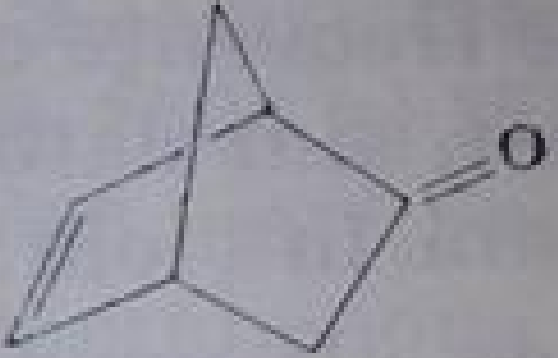

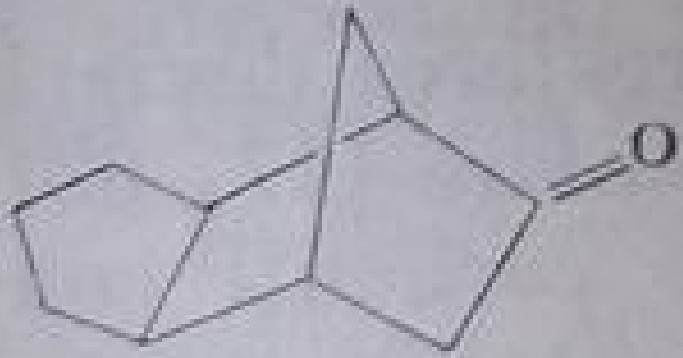
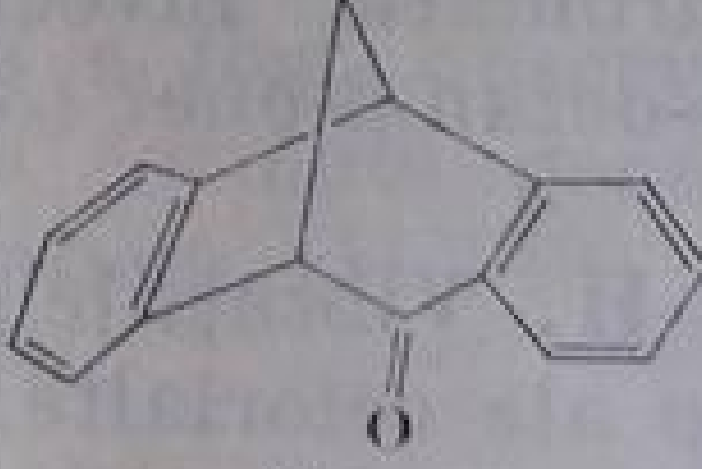

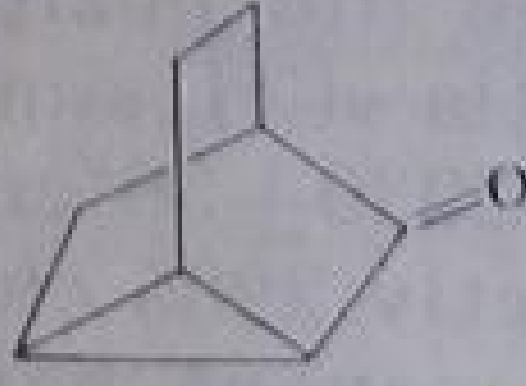
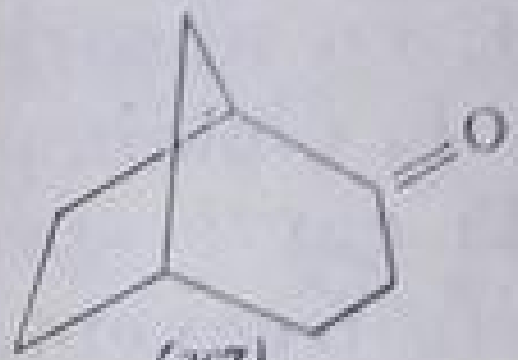
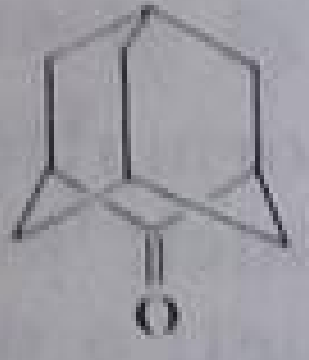
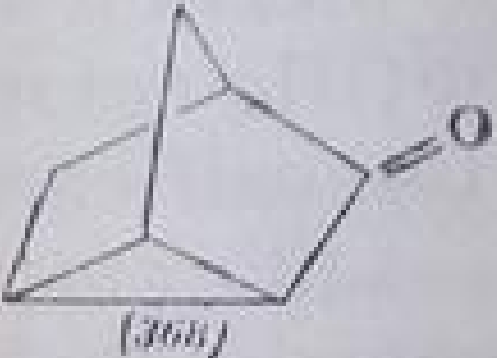
Frecvența grupei carbonil din aceste sisteme a servit la aprecierea devierii unghiurilor dintre valențe și deci la stabilirea geometriei moleculare [47, 63]. În compusul (373), frecvența scăzută corespunde unei grupe carbonil conjugate cu inelul aromatic învecinat. Frecvența grupei $\text{C}=\text{O}$ din puntea triciclo-[2,2,2,0^{2,6}]-octan-3-onei (374) se datorește conjugării cu inelul ciclopropanic [76].

b. **Vibrații C—H .** Vibrațiile grupei CH_2 din vecinătatea grupei carbonil pot fi deosebite de ale celorlalte grupe metilen din inel.

În seria ciclanonelor cu 6—14 atomi de carbon [77], vibrațiile νCH_2 ale grupelor metilen din pozițiile învecinate cu grupa carbonil au frecvențe mai înalte. Absorbția νCH_2 sim are loc la $2860 \pm 20\text{ cm}^{-1}$, iar banda vibrației νCH_2 asim apare la $2930 \pm 30\text{ cm}^{-1}$. Face excepție ciclopentanona, cu absorbțiile de 2885, respectiv 2965 cm^{-1} . Prin deuterare s-a stabilit că la cicloheptanonă și la ciclohexanonă banda νCH_2 asim este deplasată cu 25 cm^{-1} spre frecvențe mai înalte decît banda celorlalte grupe CH_2 din inel; frecvența νCH_2 sim se deplasează și mai mult, și anume cu 40 cm^{-1} [77].

Vibrațiile de deformare δCH_2 (forfecare) ale acelorași grupe metilen se micșorează într-atît, încît pot fi deosebite cu ușurință de deformările celorlalte grupe CH_2 din inel; o dată cu această deplasare are loc și o intensificare considerabilă a benzii. Absorbțiile grupelor $\alpha\text{-CH}_2$ apar la 1403—1435 cm^{-1} față de absorbțiile de la 1452—1460 cm^{-1} ale grupelor metilen normale din inel.

Freevențe ν_{CO} în sisteme bi- și policiclice

Compusul	Numărul atomilor din ciclu	ν_{CO} cm^{-1}	Bibliogra- fie	Compusul	Numărul atomilor din ciclu	ν_{CO} cm^{-1}	Bibliogra- fie
 (361)	4	1780	[71]	 (369)	5	1764	[55]
 (362)	5	1739	[72]	 (370)	5	1770	[55]
 (363)	5	1751	[47]	 (371)	6	1757	[50]
 (364)	5	1736 1724	[73]	 (372)	5	1730	[74]
 (365)	5	1750	[47]	 (373)	6	1700	[75]
 (366)	5	1748	[47]	 (374)	6	1735	[76]
 (367)	6	1731	[47]	 (375)	6	1735	[50]
 (368)	5	1768 1731	[47]				

În tabela III.151 sînt redade absorbțiile din regiunea $1400\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ la ciclanone cu inel de 4—17 atomi de carbon.

Ca și în hidrocarburile ciclice, în ciclanone numărul și poziția benzilor δCH_2 variază cu numărul de atomi de carbon din inel și cu conformația ciclului [87] (v. cicloalcani). Benzile de la $1400\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ sînt atribuite grupei metilen active din poziția α .

Tabela III.151

Frecvențe δCH_2 în ciclanone [78]

Ciclanona	CH_2 cm^{-1}		$\alpha\text{-CH}_2$ cm^{-1}
Ciclobutanonă	1456		1405 ¹
Ciclopentanonă	1460	1449	1403
Ciclohexanonă	1444	1423	
Cicloheptanonă	1448	1439	1406
Ciclooctanonă	1463	1441	1409
Ciclononanonă	1466	1442	1430
Ciclododecanonă	1469	1451	1440 1443
Ciclododecanonă	1465	1453	1441 1411
Ciclotetradecanonă	1457	1437	1407
Ciclohexadecanonă	1450	1434	1402
Cicloheptadecanonă	1450	1438	1400
Ciclodecandionă-1,6	1442		1418 ²

¹ După [56].

² După [79].

6. Chinone

Chinonele reprezintă un caz special de cetone α , β -nesaturate. Frecvențele caracteristice ale acestei clase aparțin grupelor $\text{C}=\text{O}$ și $\text{C}=\text{C}$ și sînt cuprinse între 1587 și 1695 cm^{-1} . Banda cu frecvență mai înaltă și mai intensă a fost atribuită vibrației grupei carbonil.

a. **Vibrații $\nu\text{C}=\text{O}$.** *p*-Chinonele, care au cele două grupe carbonil în același inel (de ex. *p*-benzochinonele), absorb între 1660 și 1680 cm^{-1} [80—82, 82 a]. În sisteme chinoide mai extinse (de ex. în *amfi*-chinone sau chinone policiclice), frecvența νCO scade între 1635 și 1655 cm^{-1} [83—85].

O frecvență excepțional de scăzută (1626 cm^{-1}) se întâlnește la 4,4'-difenochinonă [83].

Banda grupei carbonil din unele chinone este scindată în două componente; originea acestui dublet a fost interpretată în diferite moduri [86], și anume prin cuplaj vibrațional (analogie cu peroxizii și anhidridele) [87], efect vibrațional intramolecular [88] și separarea frecvențelor neperturbate ale vibrațiilor de valență νCO datorită unor efecte sterice sau electronice [82, 89].

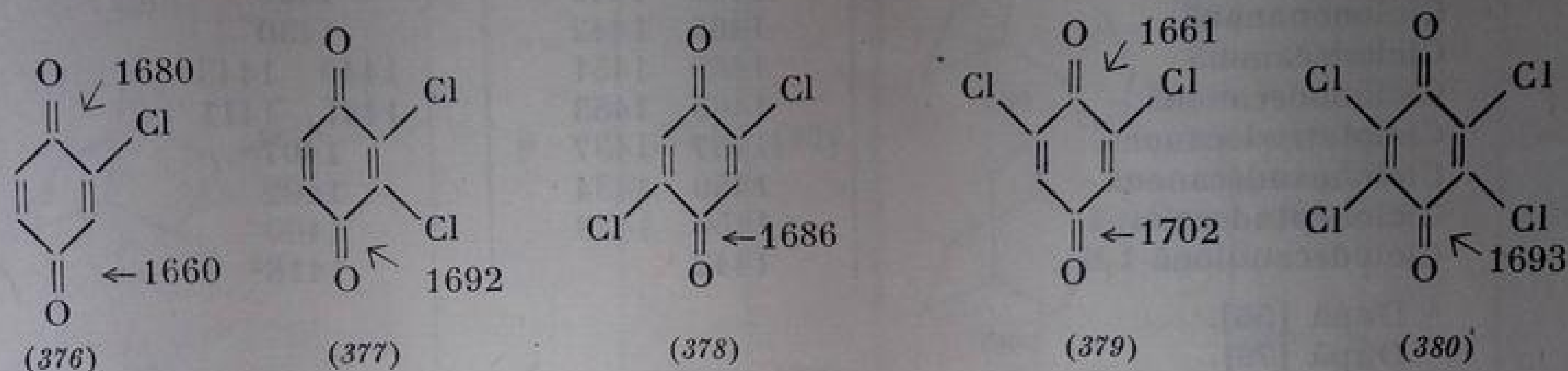
Benzochinona, căreia, în lucrări mai vechi, i s-a atribuit o singură bandă, prezintă în realitate un dublet a cărui neobservare s-a datorit condițiilor experimentale, inadecvate.

Frecvența, intensitatea și scindarea benzii νCO din *p*-benzochinone substituite sînt influențate de caracterul, de poziția și de numărul substituenților din moleculă.

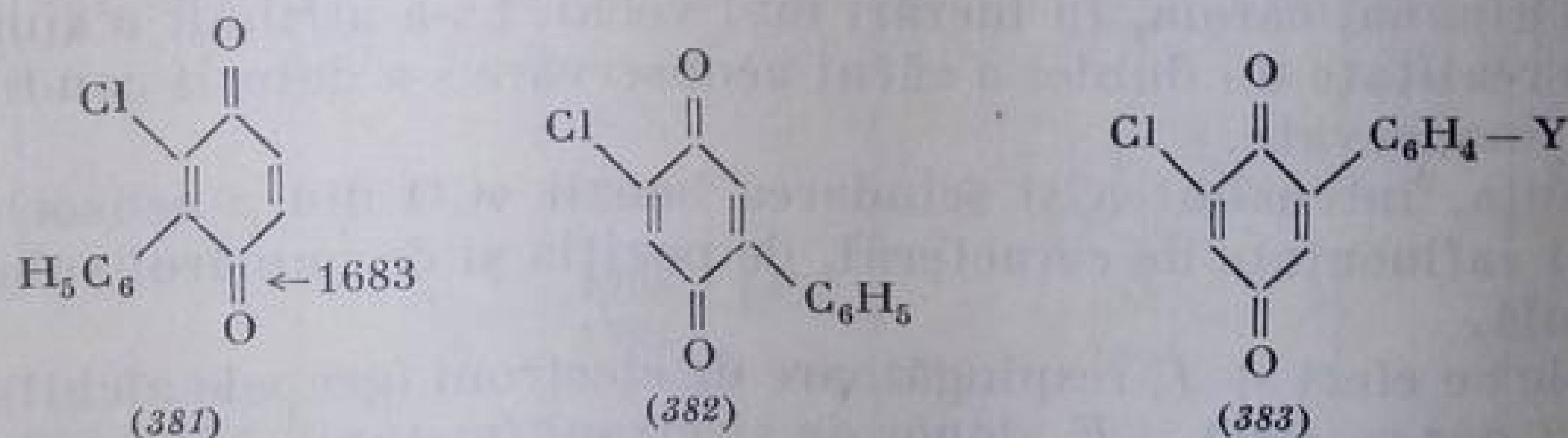
Grupele cu efect $+I$, respingătoare de electroni (grupele alchil), sau grupe cu efect $-I$ dar cu efect $+E$, donor de electroni (metoxil, hidroxil) micșorează

frecvența grupei carbonil; efectul se accentuează cu cît numărul de substituenți de acest tip este mai mare. Efectul cel mai puternic îl exercită grupa hidroxil [80, 81]. Substituenții electronegativi atrăgători de electroni, cu efect $-I$, $-E$, provoacă o deplasare a benzii spre frecvențe mai înalte [80]; în acest caz, deplasarea depinde, de asemenea, de gradul de substituție [90, 91].

La introducerea unui atom de clor (cu efect $-I$ puternic și cu efect $+E$) în *p*-benzochinonă (376) apar două benzi νCO : are loc scindarea pronunțată a benzii νCO [80, 82]. Intensitatea relativă a celor două absorbții depinde de polaritatea dizolvantului [89]. Distanța $\Delta\nu$ (cm^{-1}) între cele două benzi este de 20 cm^{-1} . În 2-clor-chinonă, cele două absorbții au frecvența de 1680 și 1660 cm^{-1} ; banda cu frecvența mai înaltă s-a atribuit grupei carbonil din vecinătatea atomului de halogen, perturbată printr-un efect de câmp ca în halogeno-cetone (v. acolo). Cea de-a doua bandă corespunde celeilalte grupe carbonil, învecinată cu un atom de hidrogen.



În favoarea acestei interpretări pledează faptul că la 2,3-diclor-chinonă (377) și 2,5-diclor-chinonă (378) apare cîte o singură bandă la 1692 respectiv 1686 cm^{-1} , iar la 2,6-diclor-chinonă (379) apar două benzi, la 1702 și 1661 cm^{-1} ($\Delta\nu=41\text{ cm}^{-1}$). Cloranilul (380), cu atomii de clor în pozițiile 2,3,5,6, are o singură bandă la 1693 cm^{-1} . Aceleași efecte au loc și la brom-chinonele respective. Face excepție monobrom-benzochinona, care absoarbe numai la 1682 cm^{-1} [82]. Fenomenul poate fi atribuit fie micșorării efectului de câmp în seria $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, fie mai curînd, unei apropieri a celor două benzi, ceea ce face ca ele să nu poată fi separate (mai ales că 2,6-dibrom-chinona are două benzi, și anume la 1703 și 1663 cm^{-1} , cu $\Delta\nu$ de 40 cm^{-1}) [82]. Substituția inelului *p*-benzochinonic cu o grupă fenil nu modifică frecvența grupei carbonil din chinone. Astfel, 2-fenil-*p*-benzochinona prezintă o bandă la 1671 cm^{-1} cu o inflexiune la 1663 cm^{-1} . În fenil-clor-*p*-benzochinone, deplasările depind de poziția relativă a celor doi substituenți. Compușii disubstituiți în pozițiile 2,3 (381) sau 2,5 (382) au o singură bandă $\nu\text{C=O}$. Compușii disubstituiți în pozițiile 2,6 (383), în care substituenții sînt învecinați cu o singură grupă carbonil, au două benzi [82]:



În compușii de tipul (381) și (382) se admite că efectul antagonist al celor doi substituenți duce la o micșorare a separării celor două benzi, astfel încât acestea se suprapun; în spectru apare o singură absorbție la 1683 cm^{-1} . În compușii cu formula generală (383), frecvența și distanța între cele două componente ale dubletului sînt influențate și de substituenții din poziția *para* a inelului benzenic (tabela III. 152).

În 2,6-diclor-5-*p*-nitrofenil-*p*-benzochinonă, scindarea este de 35 cm^{-1} (νCO la 1698 și 1663 cm^{-1}).

Izomerii halogeno-aril-*p*-benzochinonei substituiți în pozițiile 2,5 au frecvența νCO cu $5\text{--}9\text{ cm}^{-1}$ mai scăzută (1674 cm^{-1}) decît izomerii 2,3-disubstituiți (1683 cm^{-1}), fapt care poate servi la identificarea modului de substituție.

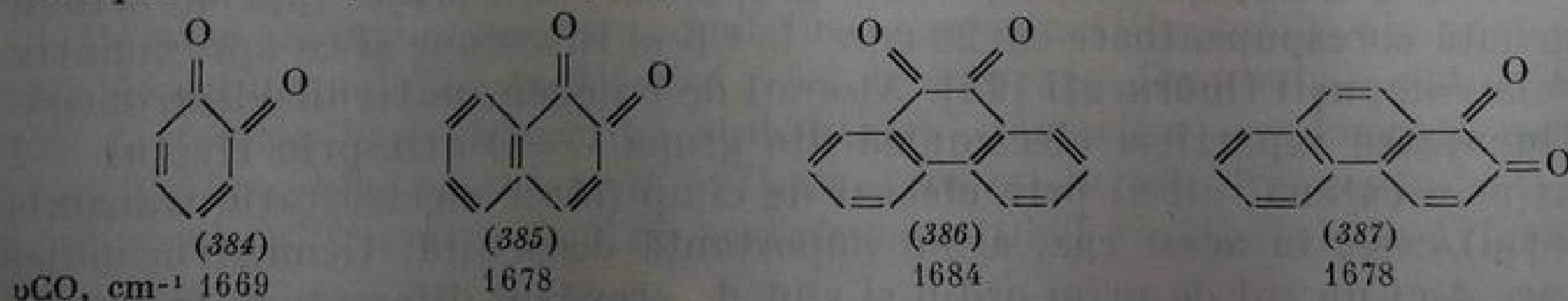
În seria naftalinei, 1,4-naftochinona are frecvența νCO de 1675 cm^{-1} , iar în seria antracenului, 9,10-antrachinona absoarbe la 1678 cm^{-1} [84].

b. **Alte vibrații în chinone.** Vibrațiile C—H de deformare, în afara planului la *p*-benzochinone, au următoarele frecvențe, în funcție de modul de substituție:

<i>p</i> -benzochinone — monosubstituite	825—865 cm^{-1} și 901—916 cm^{-1}
— 2,3-disubstituite	841—846 cm^{-1}
— 2,5- și 2,6-disubstituite	897—920 cm^{-1}

c. **Vibrații $\nu\text{C}=\text{C}$.** Frecvența vibrației $\nu\text{C}=\text{C}$ de schelet este de circa 1600 cm^{-1} . În compușii substituiți, intensitatea absorbției este puternic influențată de caracterul substituentului. La metoxi-chinone, intensitatea benzii este mai mare decît la metil- sau hidroxi-chinonele corespunzătoare [81, 82].

o-Chinonele au frecvențe între 1669 și 1684 cm^{-1} [84] și nu se pot deosebi în spectru de *p*-chinone [92]:

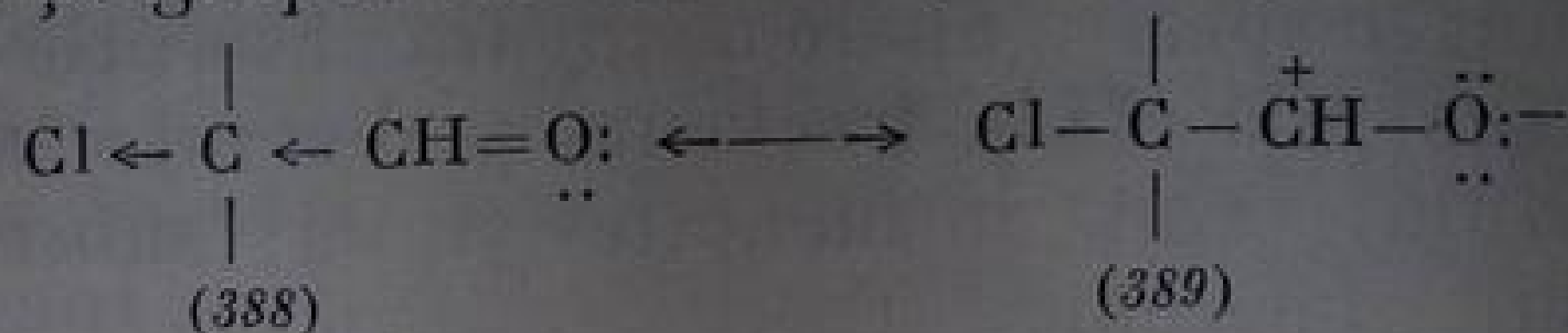


C. COMBINAȚII CU ALTE FUNCȚIUNI ALĂTURI DE CARBONIL

1. Aldehyde α -halogenate

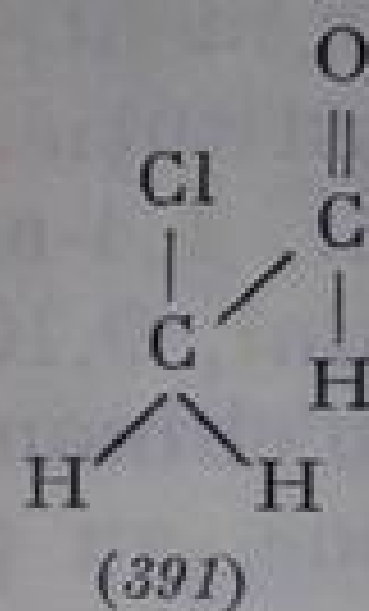
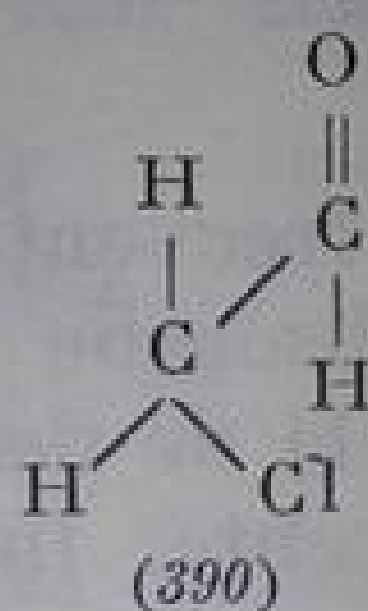
Aldehidele α -halogenate au fost mai puțin studiate decît α -halogeno-cetonele. Atomul de halogen electronegativ exercită, prin efectul $-I$, o atracție a electronilor legăturii $\text{C}=\text{O}$, micșorînd polaritatea acesteia; contribuția

unei structuri (388) este mai mare și ordinul legăturii crește față de aldehidele nesubstituite; frecvența grupei carbonil crește cu aproximativ $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$.



Monoclor-acetaldehida CH_2ClCHO are o absorbție νCO la 1752 cm^{-1} în stare de vapori, la 1758 cm^{-1} în soluție de tetraclorură de carbon sau la 1758 cm^{-1} în soluție de acetonitril [93]. Prin mărirea numărului de atomi de halogen din poziția α față de grupa aldehidică, frecvența crește mai mult. Astfel, triclor-acetaldehida Cl_3CCHO , în stare de vapori, absoarbe la 1778 cm^{-1} , avînd o deplasare de $+26\text{ cm}^{-1}$ față de monoclor-acetaldehidă; în soluție de CCl_4 frecvența este de 1768 cm^{-1} .

Prezența în spectrele halogeno-acetaldehidelor a unei singure benzi de absorbție, atît în stare de vapori cît și în fază lichidă sau în soluție, sugerează ipoteza că aceste molecule adoptă o singură conformație. Spectrul infraroșu al monoclor-acetaldehidei arată că din cele două conformații posibile cu atomul



de clor și oxigen *anti* intercalat (390) sau *sin* eclipsat (391) (*cis*), prima este favorizată. În conformația (391), în care atomul de oxigen este învecinat (eclipsat) cu atomul de clor, frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ ar trebui să fie simțitor mărită din cauza repulsiei electrostatice dintre atomii de clor și oxigen. Se admite, deci, că molecula adoptă o conformație în care atomul de oxigen și cel de clor sînt în pozițiile cele mai îndepărtate (*anti*) (390) [93, 94].

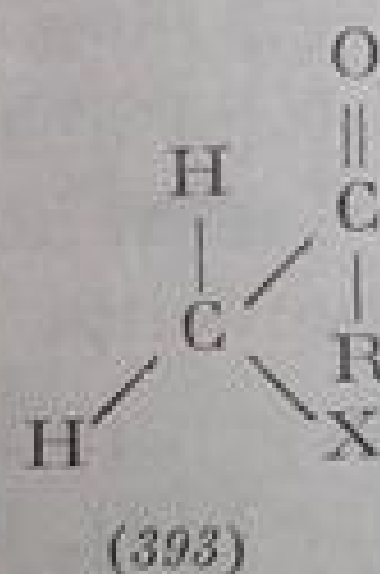
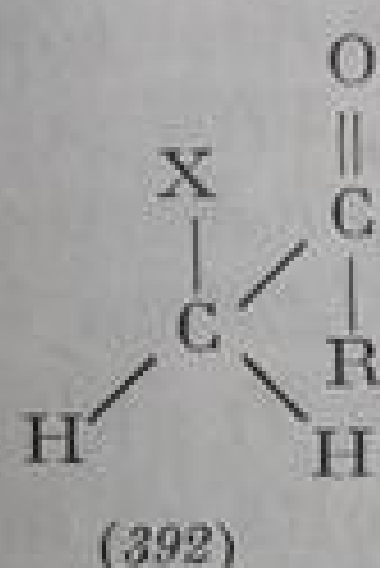
2. Cetone α -halogenate

În cetonele α -halogenate, frecvența grupei carbonil crește față de cetona nehalogenată corespunzătoare cu 20 cm^{-1} la Cl- și Br-cetone și cu aproximativ 40 cm^{-1} la compușii fluorurați [95]. Atomul de halogen, puternic electronegativ, influențează repartiția electronică din grupa $\text{C}=\text{O}$ atît prin efectul $-I$ transmis prin catenă, cît și prin efectul de cîmp (efect electrostatic transmis prin spațiu) care, în acest caz, are o importanță deosebită. Geometria moleculelor are deci un rol de prim ordin și sînt de prevăzut diferențe de frecvență între izomerii conformaționali, în funcție de poziția relativă a celor două grupe funcționale.

Primele observații în legătură cu dependența frecvenței νCO de poziția, de caracterul, de numărul și de așezarea sterică a atomilor de halogen față de grupa carbonil au fost menționate la compușii cu inele rigide din clasa ceto-sterolilor [96, 110]. Astfel, la o serie de 2-brom- sau 4-brom-3-cetosteroli s-a observat o creștere de aproximativ 20 cm^{-1} a frecvenței νCO (1735 cm^{-1}) față de 3-cetosterolii nehalogenați corespunzători ($1715\text{--}1719\text{ cm}^{-1}$). S-a constatat

de asemenea că, în cazul existenței a doi atomi de brom învecinați cu grupa carbonil, —CHBr—CO—CHBr— , deplasarea ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) este aproape dublă; de exemplu 2,4-dibrom-3-cetosterolii absorb la 1760 cm^{-1} . Dacă cei doi atomi de brom se află la același atom de carbon, $\text{—CO—CBr}_2\text{—}$, efectul exercitat nu mai este aditiv; 2-brom-colestan-3-ona și 2,2-dibrom-colestan-3-ona au aceeași frecvență ν_{CO} ($1735\text{—}1739\text{ cm}^{-1}$). Această comportare s-a atribuit influenței diferite pe care o exercită atomul de halogen din poziția axială față de cel din poziția ecuatorială a inelului ciclohexanonic asupra vibrației ν_{CO} (v. Halogenociclanone).

Dintr-o cercetare mai atentă a α -halogeno-cetonelor rezultă că frecvența grupei carbonil depinde, în mare măsură, de conformația moleculei. În cazul α -halogeno-cetonelor de tipul $\text{R—CO—CH}_2\text{X}$, atomul de clor și atomul de oxigen din grupa carbonil pot fi apropiați în spațiu, într-o conformație *sin eclipsat* (*cis*) (392) sau în poziția relativă cea mai îndepărtată posibilă (393), *anti* intercalată.



Factorii care determină stabilitatea unuia sau a celuilalt izomer de conformație, în anumite condiții date, sînt: repulsia electrostatică dintre atomii de clor și oxigen (ambii electronegativi) și repulsia sterică dintre atomul de clor și radicalul R legat de grupa carbonil. După cum predomină primul sau cel de-al doilea efect, molecula va adopta conformația (393) sau conformația (392), mai polară. În conformația (392), atomul de halogen, apropiat de atomul de oxigen, provoacă mărirea ordinului legăturii C=O printr-un efect dipolar de cîmp; în același sens acționează și efectul —I . În conformația (393), cele două efecte acționează din sens opus asupra legăturii C=O , compensîndu-se în mare măsură. În spectrul infraroșu, frecvența grupei carbonil va fi mai înaltă în conformația (392) și va rămîne practic neschimbată față de cetona substituită, în conformația (393).

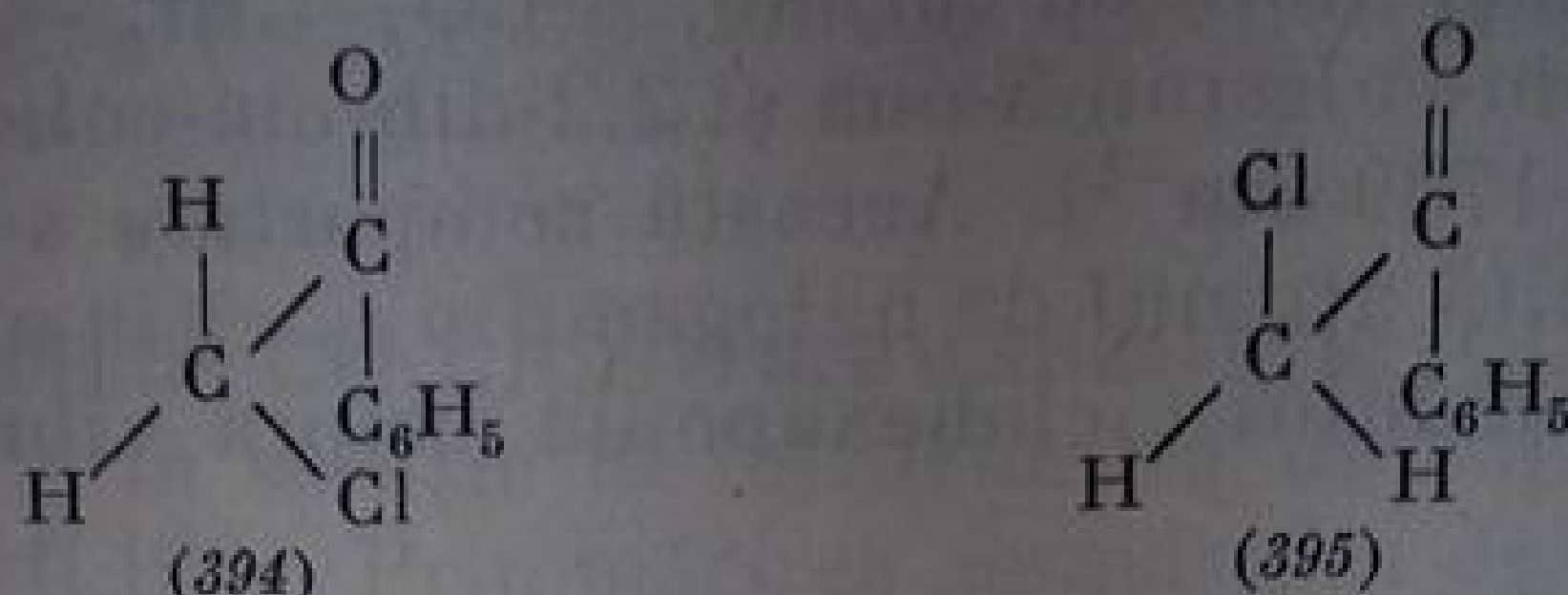
Pe baza acestor criterii s-a identificat conformațiile stabile ale unui număr mare de cetone aciclice în diferite stări de agregare. De aici s-a putut aprecia rolul factorilor care determină stabilitatea izomerilor conformaționali. De exemplu, în ω -clor-acetofenonă [97] în stare cristalină, frecvența ν_{CO} crește cu 20 cm^{-1} (1702 cm^{-1}) față de acetofenonă (1682 cm^{-1}) (tabela III.153).

Tabela III.153

Frecvențe ν_{CO} în ω -clor-acetofenone [98]

Cetona	$\nu_{\text{C=O}}, \text{ cm}^{-1}$				
	Vapori	Lichid	Solid	Soluție în CCl_4	Soluție în CH_3CN
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$	1709	1687	1682	1692	1688
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$	1709	1693, 1709	1702	1696, 1715	1696, 1710
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHCl}_2$	1707, 1729	1690, 1707	1709	1692, 1716	1695, 1713
$p\text{-Cl—C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$	1709	1695, 1707	1708	1698, 1715	1695, 1711

În stare lichidă sau în soluție apare un dublet atribuit prezenței a doi izomeri conformaționali (394) și (395); în stare de vapori apare o singură absorbție la o frecvență egală cu cea din acetofenonă.



Conform celor arătate, banda νCO cu frecvența mai înaltă (1702 cm^{-1}), a stării cristaline, poate fi atribuită conformației mai stabile (395); ea corespunde frecvenței de la 1682 cm^{-1} din acetofenonă. În fază de vapori devine stabilă conformația (394) (*anti* intercalată) care absoarbe la 1709 cm^{-1} . Banda de frecvență joasă, în stare lichidă sau din soluție (1683 cm^{-1}), corespunde deci conformației (394), iar cea de-a doua, conformației (395). Diclor-acetofenona are și în fază de vapori două absorbții νCO la, 1707 și 1729 cm^{-1} . Rezultă că introducerea celui de-al doilea atom de halogen contribuie la stabilizarea unei forme mai polare, cu frecvența mai înaltă (1729 cm^{-1}).

În tabela III.154 se prezintă frecvențele νCO ale câtorva α -clor-cetone cu grade diferite de clorurare [98]. Din tabelă rezultă că în soluție apar cel puțin două benzi νCO datorite izomerilor de conformație prezenți. În faza de vapori apare un singur izomer de conformație (cu excepția diclor-acetonei asimetrice).

Tabela III.154

Frecvențe νCO în α -clor-cetone

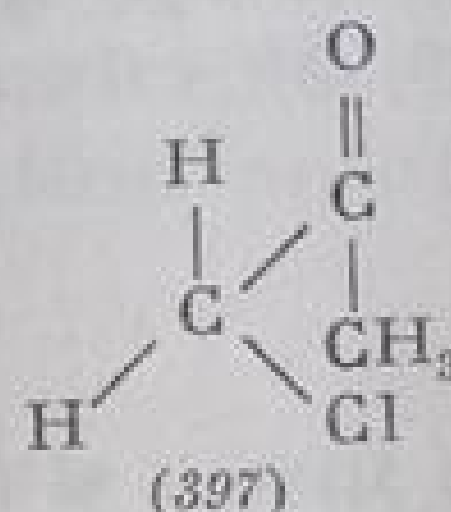
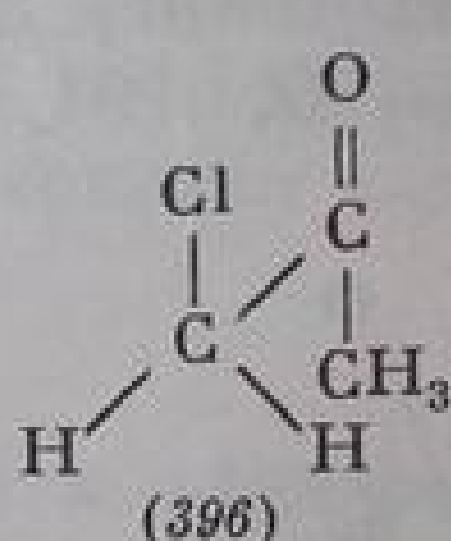
Cetona	$\nu\text{CO}, \text{ cm}^{-1}$				
	Vapori	Lichid	Solid	Soluție în CCl_4	Soluție în CH_3CN
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	1338	1715	—	1719	1715
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1743	1725, 1743	1728, 1742 ¹	1726, 1752	1726, 1744
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	1722, 1756	1740	1732	1724, 1743	1716, 1745
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1746	1728, 1742, 1755	1745	1730, 1746	1744, 1752
$\text{CHCl}_2-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	1770	1762, 1773	1739, 1770	1764, 1774	1758, 1772
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CCl}_3$	1784	1750, 1778	1745, 1757, 1779	1751, 1780	1751, 1780
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1726	1711	1705	1711	1704
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1733	1712, 1726	1717	1713, 1732	1709, 1725
$\text{CHCl}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1750	1731, 1743	1730	1734, 1745	1729, 1742

¹ Umăr.

În cazul monoclor-acetonei, s-a arătat, prin măsurări de dipolmoment sau prin metode spectroscopice, că forma stabilă în stare lichidă și solidă este forma mai polară (396) (cu atomii de Cl și O în *cis*); conformația (397) (*anti* intercalată) este favorizată în fază de vapori.

Într-o interpretare de dată mai veche [99] a dubletului din lichid, banda cu frecvență mai înaltă (1745 cm^{-1}) s-a atribuit conformației (397) (*anti*), iar cea cu frecvență mai joasă (1725 cm^{-1}), conformației mai polare (396). Această

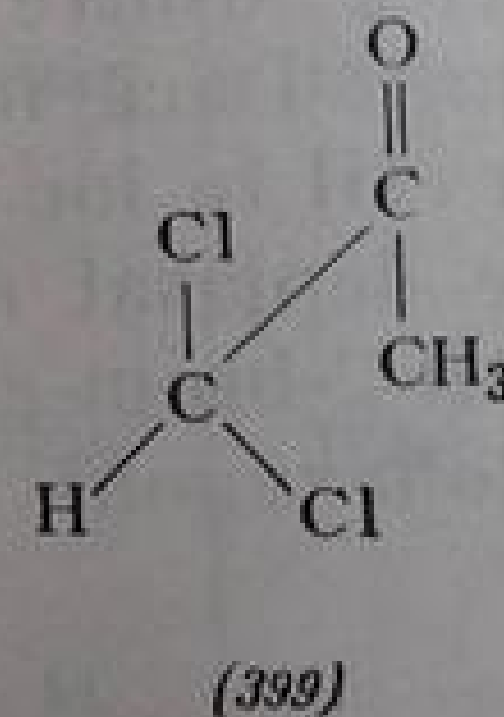
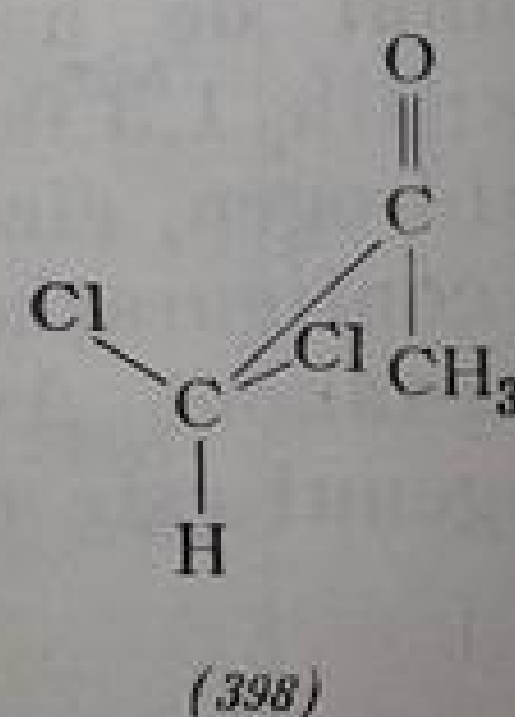
interpretare a fost revizuită pe baza considerentelor de dipolmoment și a variației intensității benzilor în funcție de temperatură și de constanta dielectrică a dizolvantului [98]. În această nouă interpretare, frecvența ν_{CO} de 1745 cm^{-1} (în lichid) corespunde conformației (396), iar frecvența mai joasă (1725 cm^{-1}), apropiată de a acetonei, corespunde conformației (397) (*anti*) favorizată și



în faza de vapori în care absoarbe la 1743 cm^{-1} . Această interpretare este confirmată și de creșterea intensității benzii de frecvență înaltă în dizolvanți cu constanta dielectrică mare, care favorizează structurile polare [98]; în schimb, la mărirea temperaturii crește intensitatea benzii de la 1725 cm^{-1} aparținând conformației (397). Utilizându-se aceleași criterii s-au făcut atribuții și la ceilalți compuși din tabela III.154.

Influența volumului substituentului R' din formula generală (392) asupra stabilității izomerilor de conformație rezultă din compararea spectrelor pinacone cu ale halogeno-derivaților ei. În fază de vapori, monoclor-pinaconă are conformația (393) (frecvența ν_{CO} egală cu cea din pinaconă). În stare lichidă sau soluție predomină forma mai polară (392) cu atomii de clor și oxigen în *cis*. Rezultă că, în stare de vapori, efectul dominant este cel de repulsie electrostatică; în soluție are un rol important și efectul de repulsie sterică.

În schimb, la diclor-acetonă este mai stabilă în fază de vapori forma mai polară. În acest caz se admite că forma mai polară există în conformație (398) mai curînd decît într-o conformație (399).

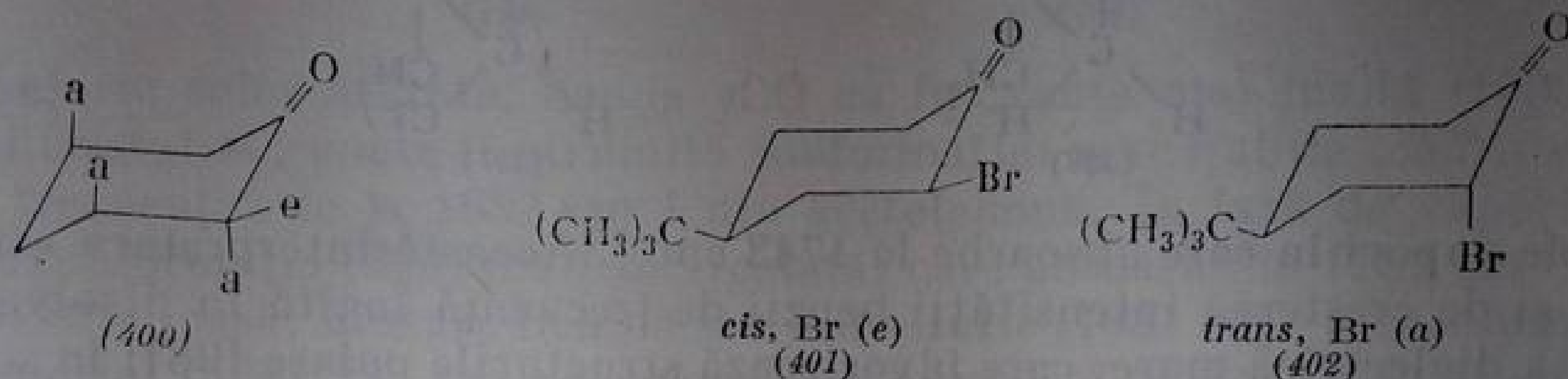


3. Ciclanone α -halogenate

Spectrele α -halogeno-ciclanonelor prezintă un interes deosebit pentru cunoașterea geometriei acestor molecule mai ales cînd se urmărește stabilirea configurației atomului de halogen din poziția α față de grupa carbonil.

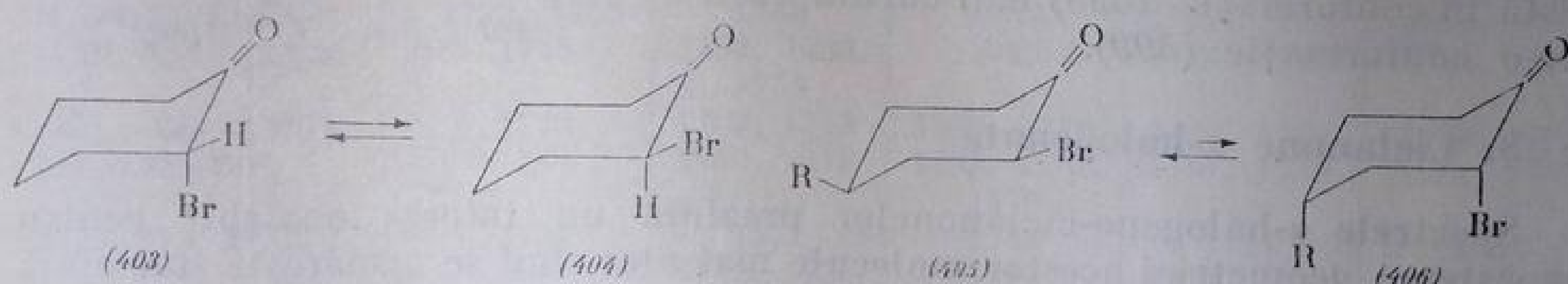
În α -halogeno-ciclohexanonă, datorită simetriei trigonale a grupei carbonil, atomul de halogen ecuatorial este aproape eclipsat de grupa $\text{C}=\text{O}$, în timp ce un atom de halogen axial se află într-o poziție intercalată față de acest atom de oxigen (400). În conformațiile cu un atom de halogen ecuatorial, dipolul aproape paralel al legăturilor $\text{C}-\text{Hlg}$ și $\text{C}=\text{O}$ provoacă o creștere a frecvenței $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cu aproximativ 20 cm^{-1} , în timp ce într-o conformație cu atomul de halogen axial dipolul este astfel orientat încît frecvența grupei carbonil rămîne egală cu aceea din compusul nehalogenat [96, 100]. Acest fapt a fost mult utilizat pentru stabilirea configurației atomului de halogen din poziția α a ciclo-

hexanonelor. De exemplu, în cei doi izomeri *cis*- și *trans*-2-brom-4-*terț*-butil-ciclohexanonei, grupa *terț*-butil se află în poziția ecuatorială; în izomerul *cis* (401), atomul de brom este ecuatorial, iar în izomerul *trans* (402) este axial. Frecvența ν_{CO} în izomerul *cis* (brom ecuatorial) prezintă o deplasare de 15–22 cm^{-1} față de 4-*terț*-butil-ciclohexanonă (s-au indicat limite pentru $\Delta\nu_{\text{CO}}$ deoarece există variații în funcție de dizolvant). La izomerul *trans* (402) (brom axial), valoarea $\Delta\nu$ este aproape nulă [96, 101, 102].



La compușii α -clorurați, în izomerii cu atomi de clor ecuatorial, deplasarea $\Delta\nu_{\text{CO}}$ este de aproximativ +14 cm^{-1} , iar în izomerii cu clor axial, de numai 2–4 cm^{-1} [103–107].

În α -brom-ciclohexanona simplă, dintre cele două conformații posibile (403) (cu brom axial) și (404) (cu brom ecuatorial) predomină conformația (403) cu brom axial; $\Delta\nu_{\text{CO}} = +4 \text{ cm}^{-1}$ [103, 107–110]. Acest fapt arată că repulsia electrostatică dintre grupa carbonil și atomul de brom ecuatorial corespunzător conformației *sin* (392) din seria aciclică este mai mare decât repulsia sterică dintre atomul de halogen axial și cei doi atomi de hidrogen axiali. Dacă în pozițiile 1,3 față de atomul de brom se află însă grupe metil sau etil în loc de hidrogen, efectul de repulsie sterică predomină și echilibrul este deplasat spre configurația (405) cu halogen ecuatorial. În 4-metil- sau 4-etil-2-brom-ciclohexanonă $\Delta\nu_{\text{CO}}$ este de 10 cm^{-1} . În 2-brom-4,4-dimetil-ciclohexanonă halogenul este exclusiv ecuatorial [103].



În 2,6-diclor-ciclohexanonă, frecvența ν_{CO} este de 1745 cm^{-1} ($\Delta\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$); spectrul corespunde unui amestec de 58% *trans* (a, e) și 42% *cis* (e, e sau a, a); în 2,6-dibrom-ciclohexanonă, izomerul *trans* (a, e) predomină în proporție de 85% față de izomerul *cis* (15%) [103].

În α -halogeno-cicloheptanone, deplasarea față de cicloheptanonă (1700 cm^{-1}) este de +8 cm^{-1} pentru compusul α -bromurat și de +10 cm^{-1} pentru α -clor-derivat [103].

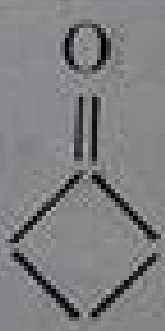
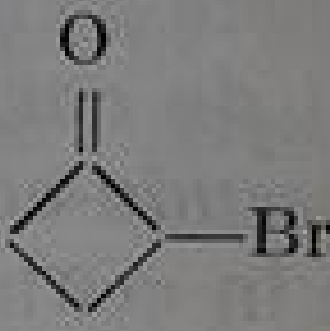
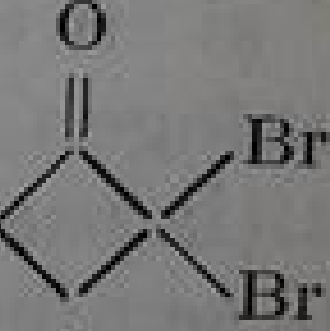
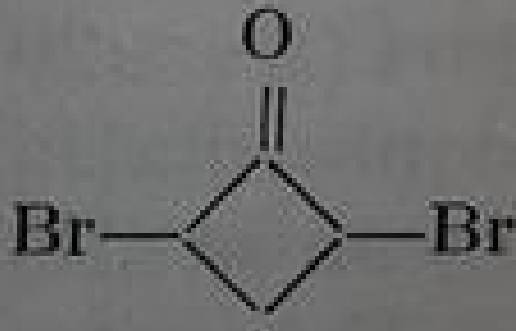
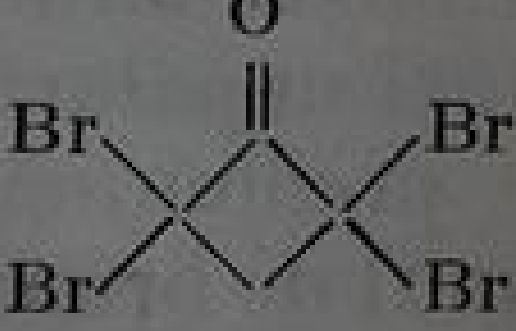
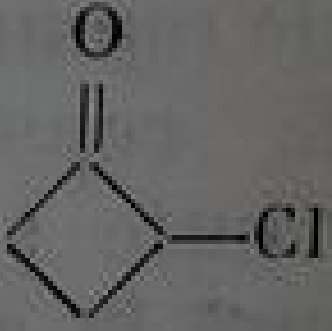
În cazul α -halogeno-ciclopentanonei, conformația neplanară *semi-scaun* (simetrie C_2) a moleculei face ca unghiul dintre vectorii dipolmomentelor

electrice ale legăturilor $C=O$ și $C-Hlg$ să scadă la aproximativ 77° pentru ambele conformații [111]. Valoarea $\Delta\nu_{CO}$ pentru α -brom-ciclopentanonă este de 16 cm^{-1} în cazul atomului de brom *pseudo*-ecuatorial, și 8 cm^{-1} , în cazul bromului *pseudo*-axial (valori intermediare între cele corespunzătoare halogenului axial și ecuatorial din ciclohexanone) [112,113].

În ciclobutanonele α -halogenate, frecvența $\nu_{C=O}$ de la 1775 cm^{-1} din ciclobutanonă (în stare lichidă) se deplasează spre valori mai mari cu aproximativ 25 cm^{-1} [56]. Frecvența variază cu felul dizolvanțului. În tabela III.155

Tabela III.155

Frecvențe ν_{CO} (cm^{-1}) la α -halogeno-ciclobutanone în diferiți dizolvanți și în stare lichidă

Dizolvanțul Formula	Ciclo- hexan	Izo- octan	CCl_4	Dioxan	$CHCl_3$	CH_3OH	$(CH_3)_2SO$	Lichid
	1800	1799	1789	1787	1779	1780	1776	1775
	1813	1814	1810	1805	1804	1800	1797	1795
	1814	1813	1811	1805	1804	—	1800	1802
	1811	1810	1807	1803	1805	—	1798	1802
	1824	1826	1823	1819	1822	—	1811	1815
	1809	1810	1805	1802	1801	—	1796	1800

se prezintă frecvențele ν_{CO} ale unor α -halogeno-ciclobutanone în diferiți dizolvanți (concentrație 5—10%) [56].

În tabela III.156 se arată deplasările $\Delta\nu_{CO}$ în cm^{-1} în diferiți dizolvanți ale α -halogeno-ciclobutanonele din tabela III.155.

Se observă că în dizolvanți nepolari (ciclohexan, izooctan) frecvența ν_{CO} din α -brom-ciclobutanonă nu suferă modificări prea mari ($\Delta\nu$ este de 13, respectiv 15 cm^{-1}); în soluții mai diluate (0,15%) aceste deplasări sînt și mai mici (3 cm^{-1}). Efectul este însă remarcabil în dizolvanți polari: frecvența crește cu $20\text{—}25\text{ cm}^{-1}$. Aceste fapte pledează pentru modificarea conformațională

Efectul halogenilor din poziția α asupra frecvenței $\nu_{C=O}$ (în valori $\Delta\nu_{CO}$ față de ciclobutanonă) [56, 113]

Dizolvantul	Ciclobutanona				
	2-Brom	2-Clor	2,2-Dibrom	2,4-Dibrom	2,2,4,4-Tetrabrom
Ciclohexan	13	9	14	11	24
Izooctan	15	11	15	11	27
Dioxan	18	15	18	16	32
Tetraclorură de carbon	21	20	22	18	34
Cloroform	25	22	25	25	33
Metanol	20	—	—	—	—
Dimetil-sulfoxid	21	20	24	22	35
Lichid	20	25	27	27	40

a moleculei, în funcție de dizolvant. Modelul geometric (fig. III.88) al ciclobutanonei (v. acolo) corespunde unor forme neplanare interconvertibile (407), (408) [56].

În moleculă există două tipuri de legături C—H: unele *pseudo-axiale*, aproape perpendiculare față de planul format de ceilalți trei atomi de carbon (sau planul mediu al ciclului), notate cu *a* în fig. III.88 și alte *pseudo-ecuatoriale* (*e*) care se află aproape în acest plan. La trecerea unei forme în cealaltă (407) \rightleftharpoons (408), legăturile *pseudo-ecuatoriale* devin *pseudo-axiale* și invers, întocmai ca în ciclohexan. Conform acestui model, atomul de halogen din poziția α poate să apară fie într-o poziție *pseudo-axială* (*a*), fie în poziția *pseudo-ecuatorială* (*e*). Din motivele expuse la halogeno-ciclohexanone [111] se admite

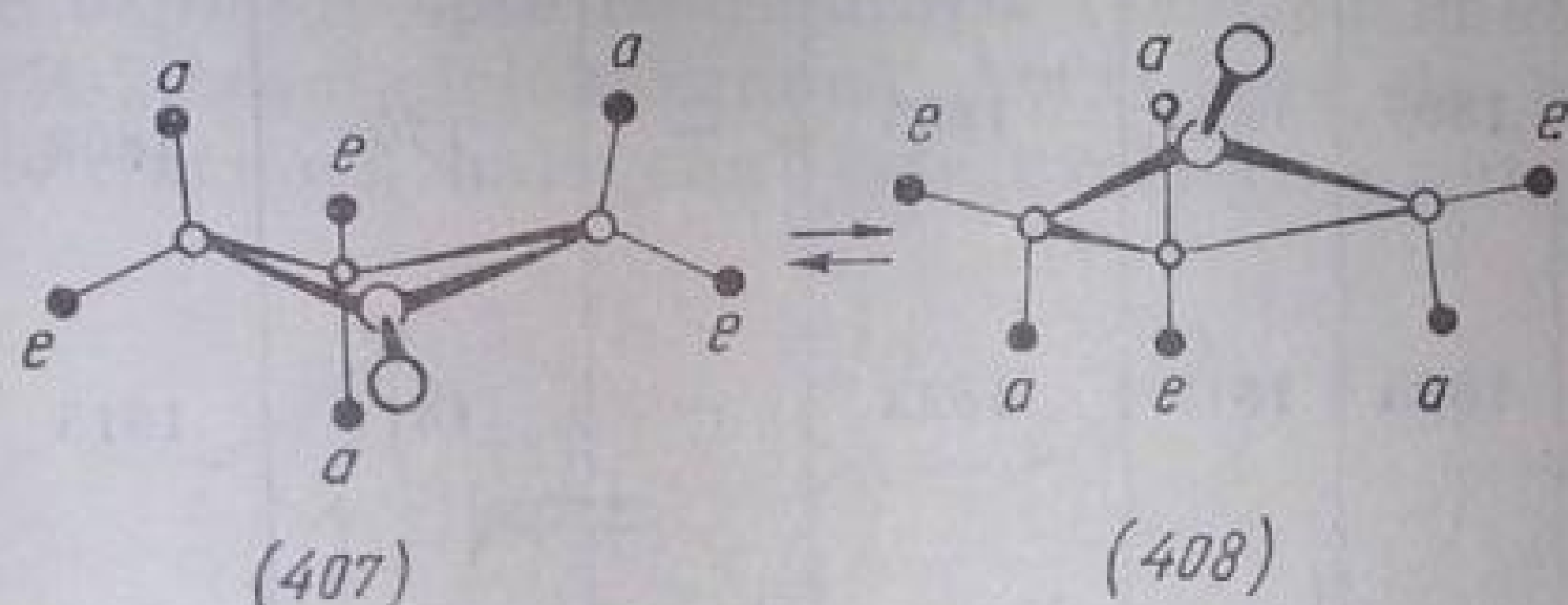


Fig. III. 88. Conformațiile ciclobutanonei.

că în dizolvanți polari ($\Delta\nu \approx 20 \text{ cm}^{-1}$) predomină conformația în care atomul de brom se află într-o poziție *pseudo-ecuatorială*, iar în dizolvanți nepolari ($\Delta\nu \approx 3...15 \text{ cm}^{-1}$) predomină conformația cu atomul de brom *pseudo-axial*. Trebuie remarcat însă că efectul de repulsie electrostatică contribuie și el într-o oarecare măsură la creșterea frecvenței $\nu_{C=O}$, mai ales în conformația pseudoequatorială. În 2-clor-ciclobutanonă deplasările echilibrului decurg în același sens ca la compusul monobromurat.

2,2-Dibrom-ciclobutanonele au valori apropiate de ale monobrom-ciclobutanonelor deci au atomi de brom *a* și *e*. În 2,4-dibrom-ciclobutanonă deplasările sînt de același ordin, ceea ce implică o structură cu un brom *pseudo-axial* și unul *pseudo-ecuatorial*, efectul global fiind egal cu cel exercitat de un singur atom de brom; cei doi atomi de brom sînt în poziția *trans*. În 2,2,4,4-tetrabrom-derivat, deplasarea medie de $+34 \text{ cm}^{-1}$ (în CCl_4) corespunde deplasărilor observate și în alte tetrabrom-ciclanone ($+36 \text{ cm}^{-1}$) [114].

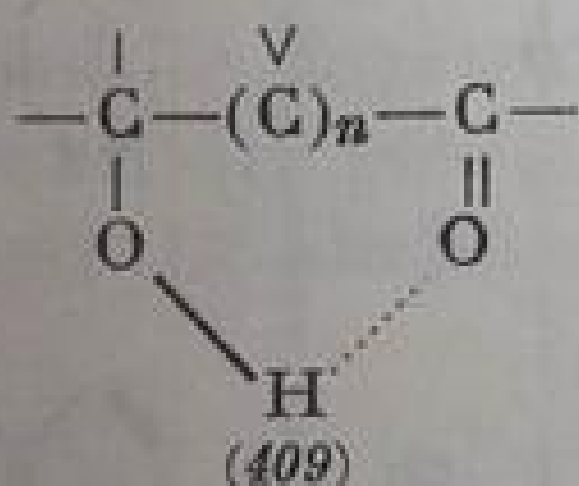
4. Hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone

În hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone cu grupe funcționale suficient de îndepărtate una de alta pentru a nu interacționa intramolecular, comportarea vibrațională a legăturilor C—O—H și C=O este asemănătoare celei din compuși monofuncționali corespunzători.

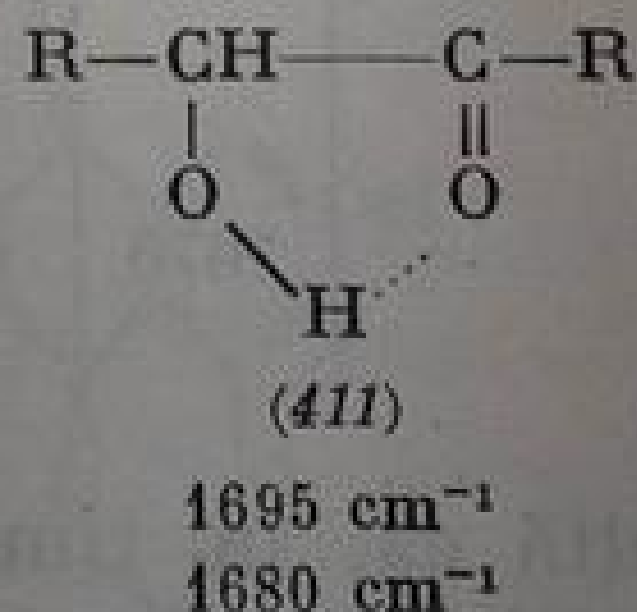
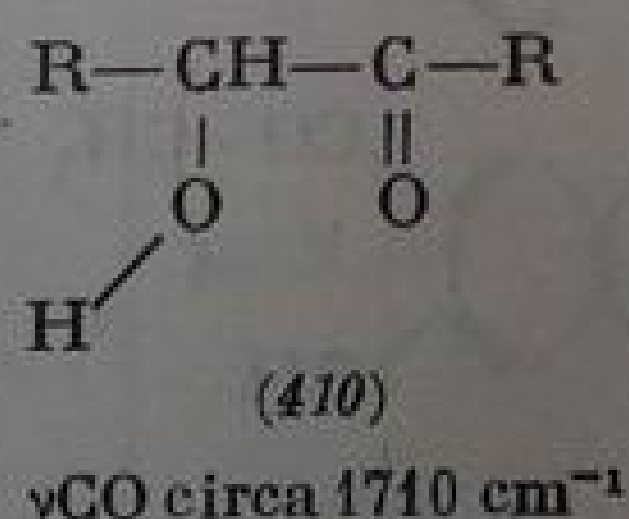
Dimpotrivă, în compuși ale căror grupe OH și C=O sînt învecinate se formează legături de hidrogen intramoleculare, O—H...O=C<, datorită cărora spectrele infraroșii prezintă o serie de absorbții caracteristice [115,116].

În hidroxi-cetonele saturate, legăturile de hidrogen intermoleculare produc o absorbție intensă între 3200 și 3400 cm⁻¹; la diluarea soluțiilor poate fi pusă în evidență și banda hidroxilului neasociat. În aceeași regiune apare și prima armonică a vibrației νCO care, prin intensitatea sa suficient de mare, complică interpretarea spectrului; în acest caz, deuterarea este foarte utilă.

Legăturile de hidrogen intramoleculare din compuși saturați (409) sînt slabe. În ceto-alcoolii α,β-nesaturați, chelatizarea provoacă o deplasare a frecvenței νOH cu atît mai mare cu cît legătura intramoleculară este mai puternică. În spectrul infraroșu apare o bandă largă între 2500 și 3200 cm⁻¹, a cărei complexitate diminuează valoarea sa diagnostică, făcînd necesară observarea absorbțiilor din regiunea νCO [115,117,118].



Vibrația νCO. Legătura de hidrogen O—H...O=C micșorează ordinul legăturii C=O; rezultatul imediat este scăderea frecvenței νCO. În spectrul infraroșu al hidroxi-cetonelor saturate, apare, în afară de absorbția intensă normală a grupei carbonil, o nouă bandă deplasată cu 10—15 cm⁻¹ spre frecvențe mai joase, care persistă și în soluții diluate [117, 118].



În hidroxi-aldehide și hidroxicetone nesaturate, legătura de hidrogen intramoleculară este stabilizată printr-un tip de conjugare chelatică și frecvența scade simțitor (v. Compuși β-dicarbonilici).

În hidroxi-aldehide sau hidroxi-cetone aromatice (aldehide și cetone fenolice) se poate aprecia, din valoarea ΔνCO, tăria legăturii de hidrogen intramoleculare [119, 119 a]. În salicilaldehidă, frecvența νCO (1670 cm⁻¹) este deplasată cu 38 cm⁻¹ spre frecvențe mai joase față de benzaldehidă (1708 cm⁻¹); aceasta arată o micșorare pronunțată a ordinului legăturii C=O, în structura (412). În o-hidroxi-acetofenonă (413) (cu frecvența de 1648 cm⁻¹), deplasarea este de 45 cm⁻¹ față de acetofenonă (1693 cm⁻¹).

În α - și β -hidroxi-naftaldehidă, deplasările de frecvență ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) variază cu poziția grupelor CHO și OH din nucleu [119] (tabela III.157).

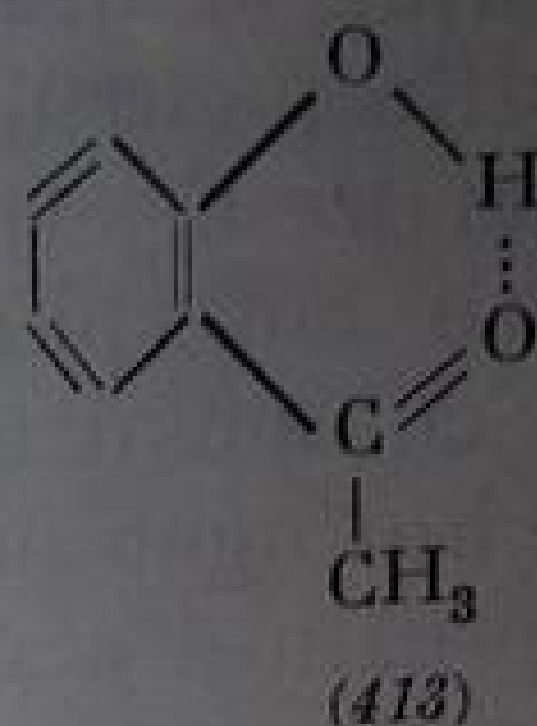
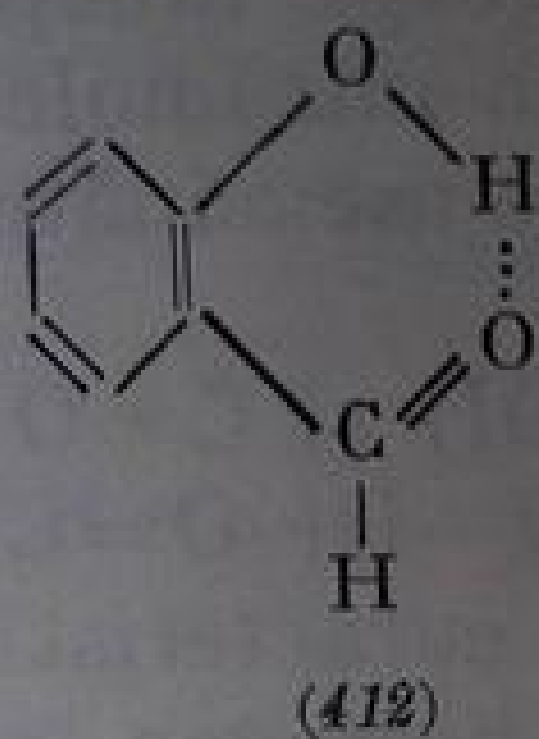


Tabela III.157

Frecvențe ν_{CO} în hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone ale naftalinei [119]

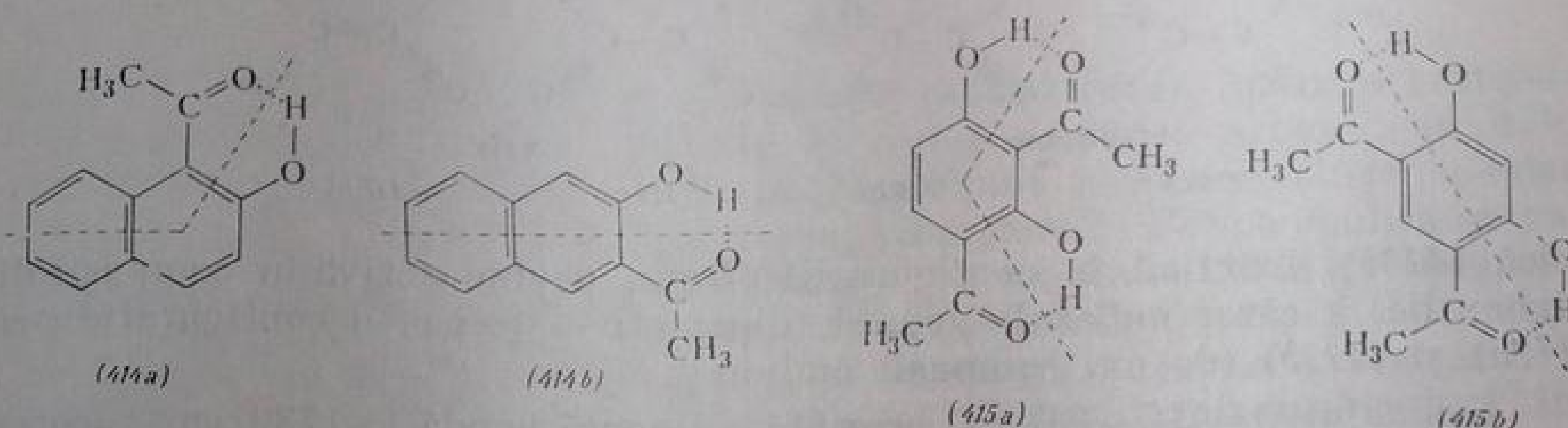
Compusul	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ cm^{-1}	Compusul	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ cm^{-1}
	1700	—		1685	—
	1702	—		1685	—
	1651	50		1625	60
	1649	52		1625	60
	1670	31		1675	28

Din tabelă rezultă că, în timp ce frecvențele grupelor funcționale sînt independente de pozițiile α sau β pe care le ocupă în inelul naftalinic, în hidroxi-derivați există diferențe mari de comportare între pozițiile 1,2 și 2,3. Toți compușii formează legături de hidrogen intramoleculare (chelatrice), dar acestea sînt mai puternice în compușii substituiți în pozițiile 1,2 decît în compușii substituiți în pozițiile 2,3. Rezultatele au fost interpretate pe baza faptului că legăturile $\text{C}_1\text{—C}_2$ din inelul naftalinic au un caracter mai pronunțat de dublă legătură decît legăturile $\text{C}_2\text{—C}_3$, ceea ce ușurează stabilizarea legăturii chelatrice prin conjugare.

În urma studiului unui număr mai mare de hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone din seria fenantrenului [120] și indanului [120a], rezultă că scăderea

frecvenței ($\Delta\nu_{CO}$ în cm^{-1}) este direct proporțională cu caracterul de dublă legătură dintre atomii de carbon substituiți.

Favorizarea tipului de chelatizare angulară (414a, 415a) față de cea liniară (414b, 415b) rezultă și din compararea frecvențelor ν_{CO} ale 2,4-diacetil- și 4,6-diacetil-rezorecinelor (415a și 415b).



Frecvența ν_{CO} mai joasă din compusul (415a) (legătura de hidrogen mai puternică) arată că sistemul conjugat, din acest compus, este mai extins decât în (415b) și caracterul de dublă legătură dintre atomii de carbon substituiți este mai pronunțat. O comportare similară a fost observată și la diacetoxi-floroglucine [121].

În hidroxi-chinone sînt posibile legături de hidrogen intramoleculare, chelatrice, numai cu grupele hidroxil din pozițiile α [122, 117], (tabela III.158).

Grupa OH implicată în legătura chelatică produce absorbții largi între 2500 și 3200 cm^{-1} .

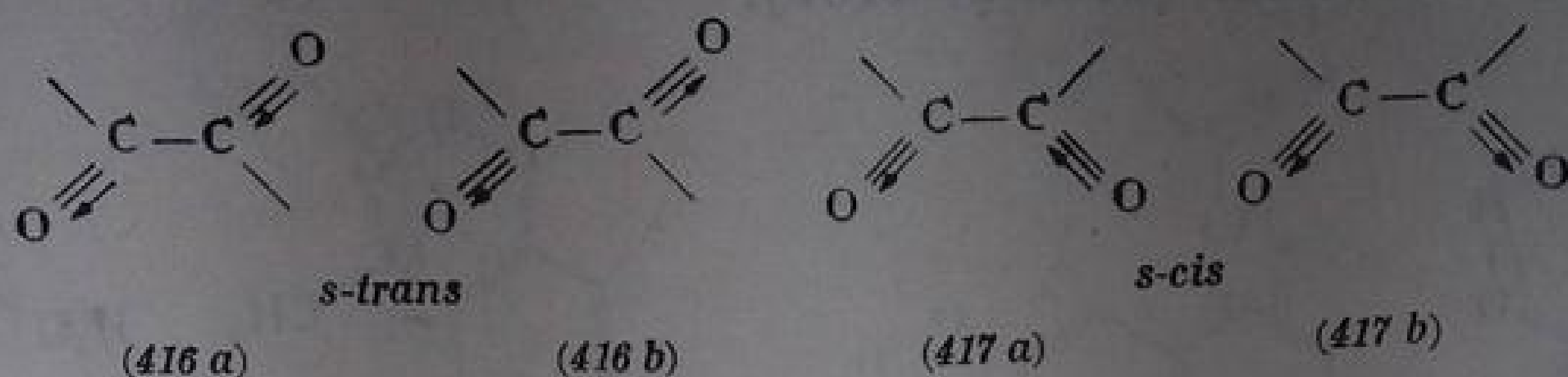
Tabela III.158

Frecvențe ν_{CO} și ν_{OH} în hidroxi-antrachinone (fază solidă), în cm^{-1}

Compusul	ν_{CO}		ν_{OH} asociat	Compusul	ν_{CO}		ν_{OH} asociat
	nea-sociat	asociat			nea-sociat	asociat	
	1673		3320		1675	1635	3380
	1673	1636	—		—	1627	—

D. COMBINAȚII DICARBONILICE

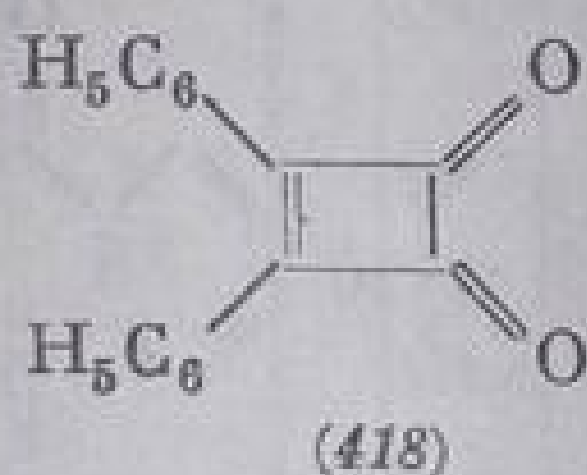
a. **Combinații 1,2-dicarbonilice.** În compușii aciclici în care cele două grupe —CO—CO— pot adopta o orientare *s-trans* una față de cealaltă, numai vibrația de valență asimetrică (416a) este activă în infraroșu; vibrația simetrică (416b), inactivă în configurațiile *trans*, devine activă în compușii dicarbonilici a căror molecule adoptă, din motive sterice, o configurație *s-cis* (417a) și (417b) (de ex. compușii ciclici).



trică (416b), inactivă în configurațiile *trans*, devine activă în compușii dicarbonilici a căror molecule adoptă, din motive sterice, o configurație *s-cis* (417a) și (417b) (de ex. compușii ciclici).

Glioxalul O=HC—CH=O prezintă o singură bandă la 1730 cm^{-1} , corespunzând vibrației de valență asimetrică a celor două grupe C=O , orientate *trans* [123, 124]. Deplasarea spre frecvențe mai înalte față de aldehidele saturate este neînsemnată (aprox. 5 cm^{-1}), ceea ce arată că nu există o conjugare între cele două grupe.

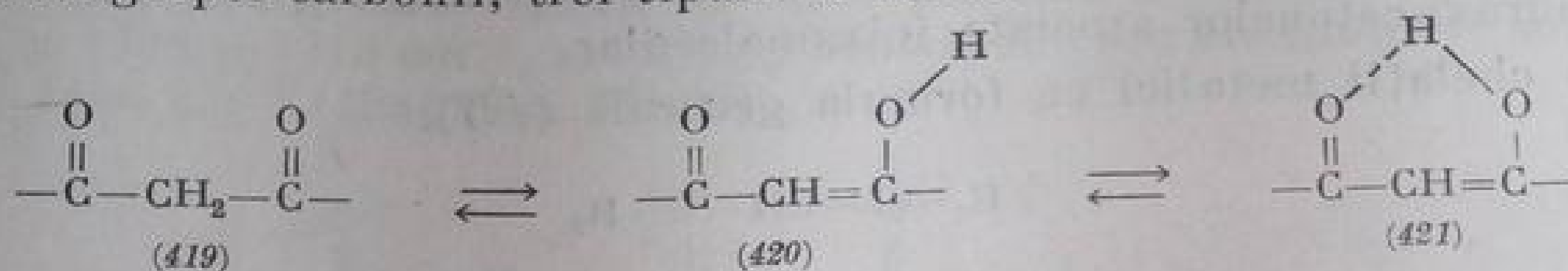
Dicetonele cu grupe carbonil în pozițiile 1,2 se comportă la fel: spectrele prezintă o singură absorbție deplasată cu aproximativ $+5\text{ cm}^{-1}$ față de monocetonele corespunzătoare. Astfel, diacetilul absoarbe la 1718 cm^{-1} (monocetonele alifactice, la 1715 cm^{-1}), iar benzilul, la 1681 cm^{-1} (în domeniul monocetonelelor aromatice) [124]. În spectrul aldehidei piruvice $\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$ există o bandă mai largă, centrată în jurul frecvenței de 1724 cm^{-1} , care cuprinde absorbțiile ambelor tipuri de carbonil din moleculă [125]. 1,2-Dicetonele ciclice cu inel de șase atomi (în configurații *s-cis*) absorb la 1730 și 1760 cm^{-1} , iar cele cu inel de cinci atomi, la 1760 și 1775 cm^{-1} [126]. Dacă cele două grupe fac parte dintr-un inel de patru atomi, frecvența este mai înaltă; de exemplu difenil-ciclobutendiona (418) are un dublet la 1776 și 1786 cm^{-1} [127].



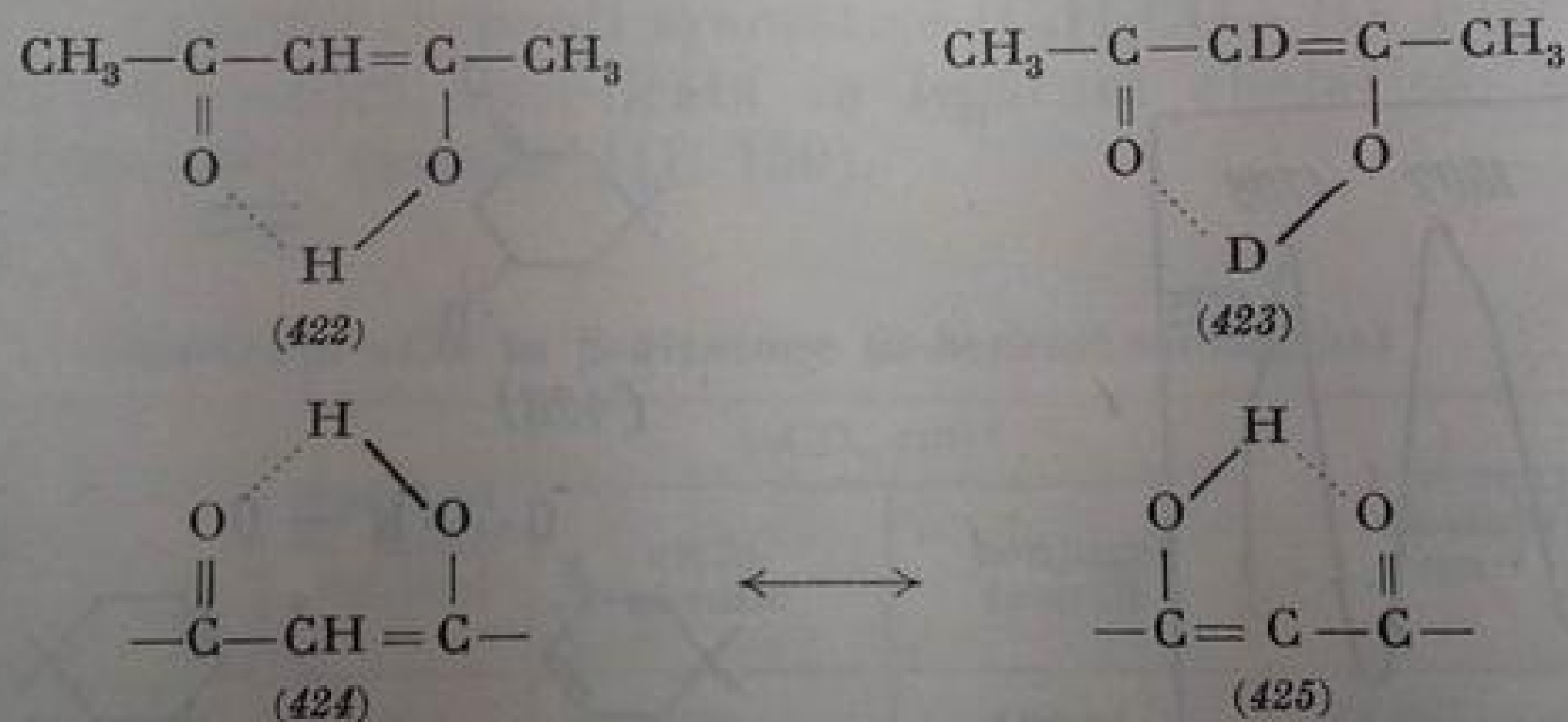
b. **Combinații 1,3-dicarbonilice.** Spectrele combinațiilor 1,3-dicarbonilice reflectă însușirile deosebite ale acestor compuși. De obicei, combinațiile așa-numite „pure” nu reprezintă substanțe unitare, ci un amestec al formelor cetonică și enolică, în echilibru tautomer. De aceea, în mod normal, în spectrul infraroșu apar benzi caracteristice fiecăreia dintre speciile moleculare prezente. Echilibrul tautomer cetonă \rightleftharpoons enol fiind dependent de natura dizolvan-tului, de diluție și de temperatură, studiul variației intensităților este deosebit de util în cercetarea acestor compuși.

Metoda spectroscopiei în infraroșu constituie un mijloc deosebit de eficient pentru studiul acestui tip de tautomerie.

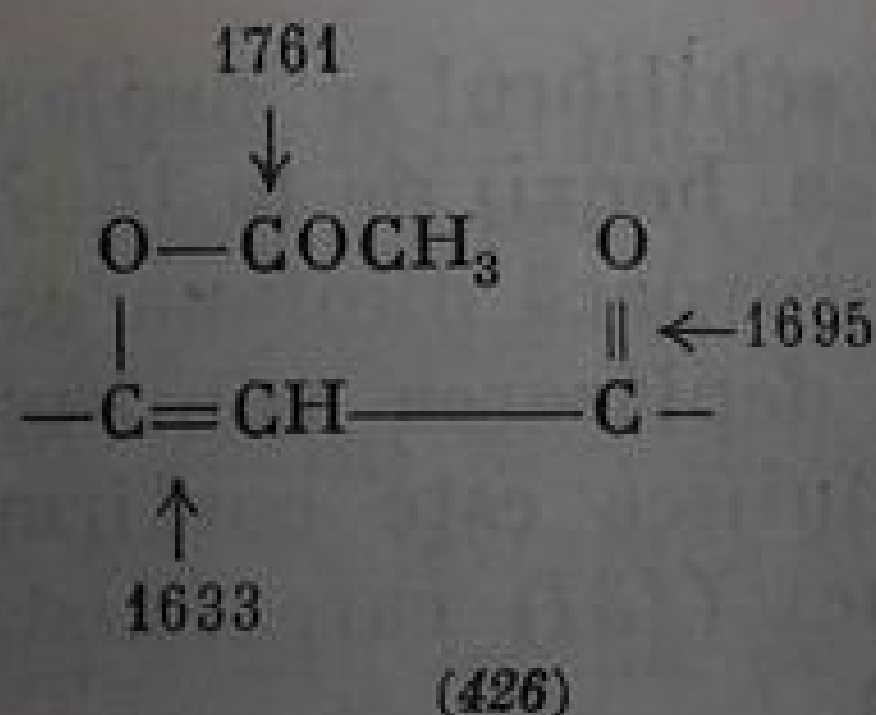
Conform celor arătate, în cazul β -dicetonelor, spectrul ar trebui să prezinte în regiunea grupei carbonil, trei tipuri de benzi: de cetonă saturată (419) de



cetonă α , β -nesaturată (420) și de carbonil asociat (421). Spectrul acetil-acetonei în stare lichidă [124, 128] are, în regiunea grupei carbonil, un dublet de intensitate medie (1709—1729 cm^{-1}) atribuit formei cetonice (scindarea benzii se atribuie unui fenomen de cuplaj vibrațional). Forma enolică se manifestă numai printr-o bandă lată și foarte intensă între 1538 și 1640 cm^{-1} . Banda cuprinde absorbțiile ambelor grupe funcționale $\text{C}=\text{C}$ și $\text{C}=\text{O}$ modificate prin legătura de hidrogen. Această absorbție corespunde unei structuri chelatice (421) rezultate prin legătura de hidrogen intramoleculară între grupa carbonil (acceptor) și grupa hidroxil (donor de proton) a forme enolice. Prin deuterare s-a precizat frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ din forma enolică (422) la 1616 cm^{-1} , iar în deuterio-derivatul (423), la 1621 cm^{-1} ; vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$ din (422) are frecvența de 1536 cm^{-1} [129]. Banda legăturii chelatice persistă la diluarea soluției, întocmai ca legăturile de hidrogen intramoleculare din compușii hidroxilici. Pentru structurile chelatice se admite o stabilizare prin rezonanță între structuri de tipul (424) și (425).



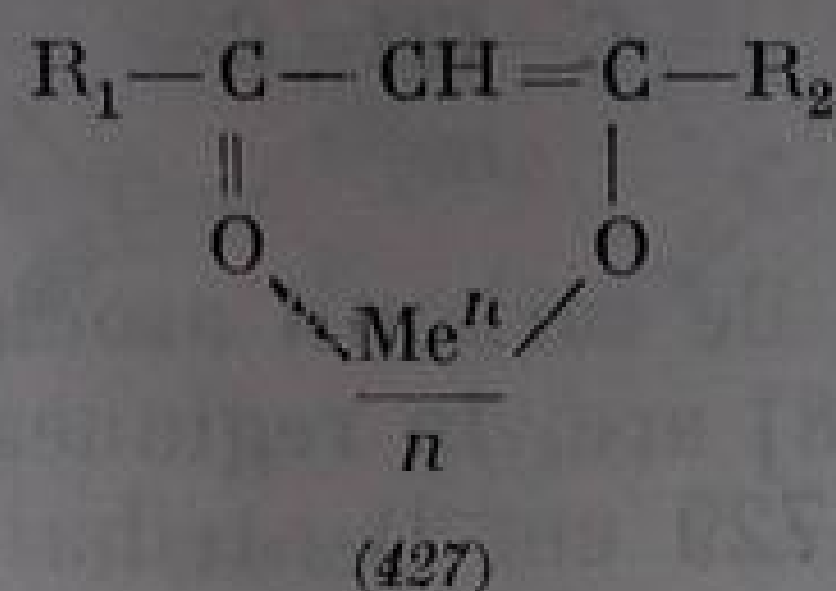
Prin acetilarea grupei hidroxil (din forma enolică) dispăre posibilitatea chelatizării; spectrul acetil-derivatului (426) prezintă benzile normale ale grupei carbonil α , β -nesaturate (1695 cm^{-1}), ale legăturii $\text{C}=\text{C}$ (1633 cm^{-1}) și ale grupei $\text{C}=\text{O}$ din grupa acetil (1761 cm^{-1}).



Acetil-acetona în stare lichidă prezintă, în regiunea vibrației νOH , o bandă lată între 2500 și 3600 cm^{-1} , atribuită forme enolice asociate. O altă

bandă lată, la 2700 cm^{-1} , care apare în soluție și în fază de vapori, se atribuie legăturii O—H chelatizate [129]. Benzile din această regiune sînt caracteristice hidroxi-cetonelor asociate intramolecular.

În chelații metalici cu formula generală (427):



nu apare frecvența $\nu\text{O—H}$ chelatizat de la 2700 cm^{-1} ; în schimb, absorbțiile $\nu\text{C=O}$ au frecvențe cuprinse între 1600 și 1616 cm^{-1} și $\nu\text{C=C}$, între 1502 și 1518 cm^{-1} , comparabile cu ale enolului asociat chelatic [129].

În 1,3-dicetone ciclice nu există posibilitatea formării unei legături chelatice intramoleculare, stabilizată prin rezonanță. Structura enolică permite dimerizarea și polimerizarea prin legături de hidrogen intermoleculare.

La dimetil-dihidrozorcină, spectrul prezintă benzile corespunzătoare formelor de mai sus [124, 128]. În soluție de CHCl_3 , cele două forme tautomere apar în echilibru (fig. III.89); forma cetonică (428) absoarbe la 1735 și 1708 cm^{-1} , iar forma enolică (429), dimerizată (430), la 1607 cm^{-1} .

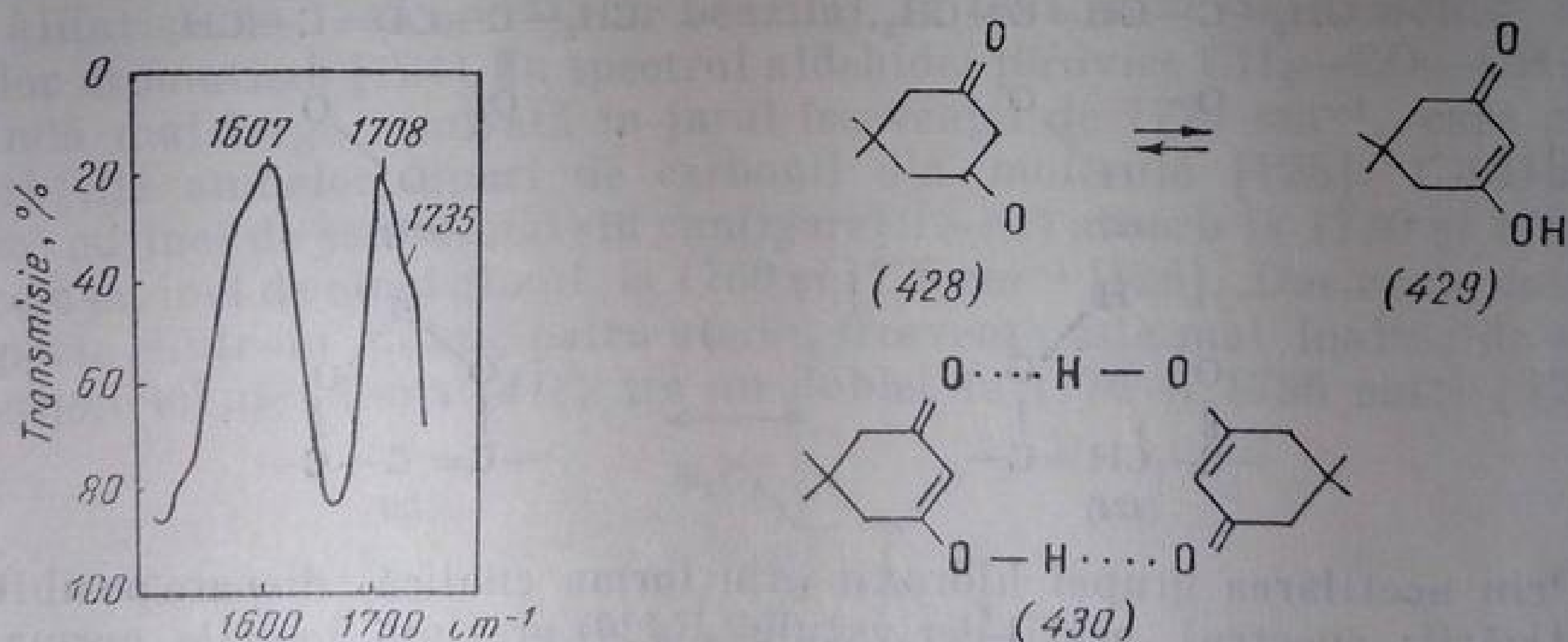
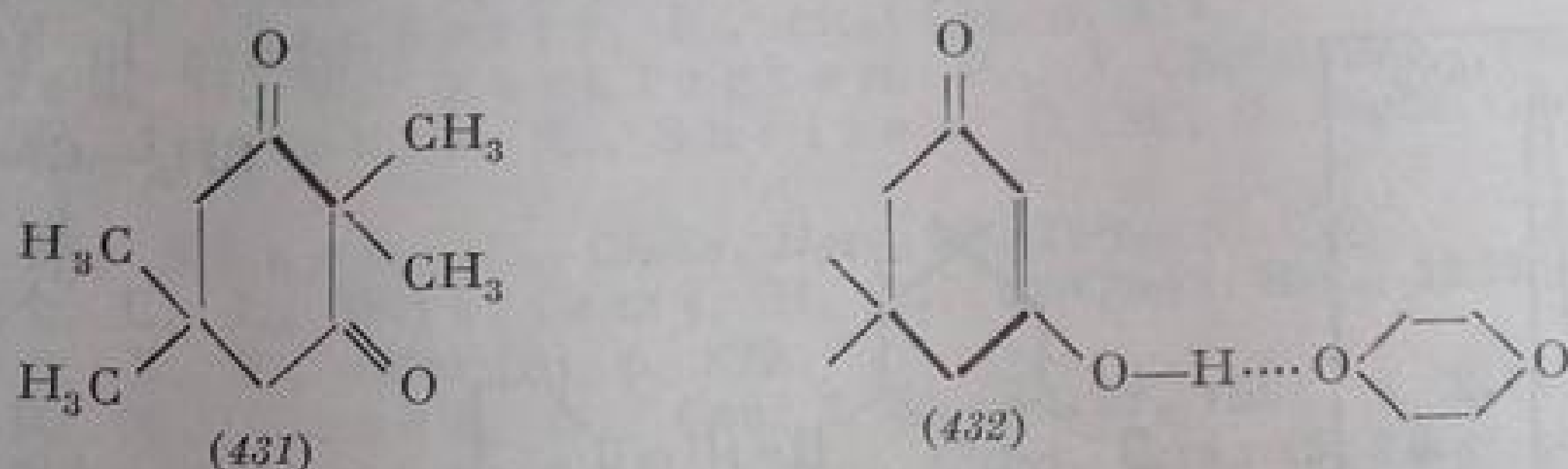


Fig. III. 89. Spectrul infraroșu al dimetil-dihidrozorcinei în soluție de CHCl_3 .

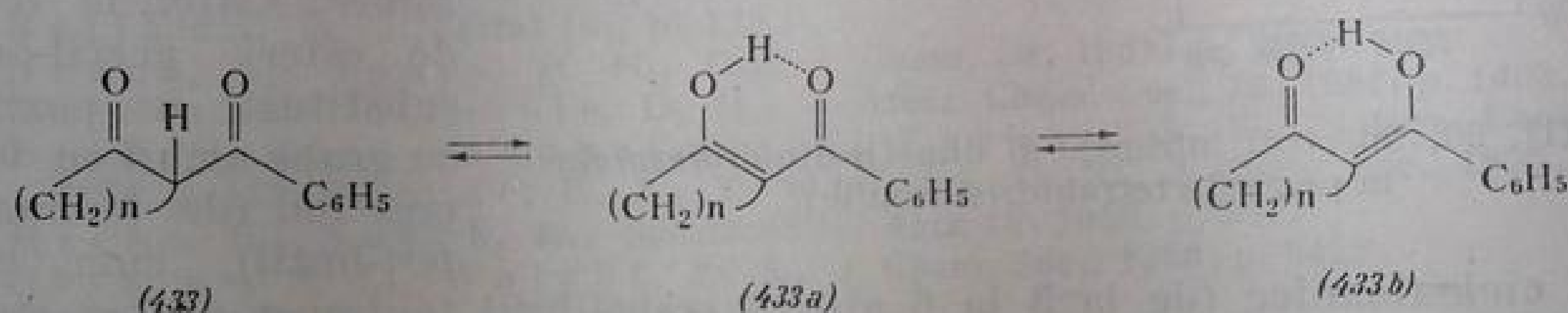
La mărirea concentrației echilibrul se deplasează spre forma enolică (dimer sau polimer); intensitatea benzii de la 1607 cm^{-1} crește. Substituenții cu volum mare din poziția 2 provoacă diminuarea intensității benzii caracteristice formei enolice, deci deplasarea echilibrului spre forma cetonică. Atribuția benzii formei carbonilice este confirmată de aspectul spectrului tetrametil-ciclohexan-1,3-dionei (431) care există numai în forma cetonică (absorbții la 1688 și 1717 cm^{-1}).

În soluții alcoolice se formează legături de hidrogen și cu dizolvantul; în spectru apare o singură bandă la 1607 cm^{-1} , ca și în enolul dimerizat (430).

În soluție de eteri, de exemplu în dioxan, grupa OH a formei enolice (432) se asociază cu dizolvantul; spectrul prezintă benzi slabe ale formei cetonice la 1734 și 1713 cm^{-1} , alături de benzile intense ale enolului solvatat, la 1655, 1616 cm^{-1} [128] (fig. III.90).



La o serie de 2-benzoil-ciclanone cu inel de 5, 6 și 7 atomi de carbon [formula generală (433)], banda νCO din inelul cicloalcanic apare alături



de frecvența νCO a grupei carbonil aromatice ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{R}$). Frecvența grupei carbonil din forma enolică, implicată în legătură chelatică, este cuprinsă între 1510 și 1640 cm^{-1} (tabela III. 159).

Tabela III.159

Frecvențe νCO în β -dicetone (2-benzoil-ciclanone)

2-Benzoil	Numărul de atomi din inel	νCO , cm^{-1}		Frecvența enolului cm^{-1}	Cantitatea de enol %
		ciclo-alcanic	conjugat (α -aril)		
Ciclopentanonă	5	1743 m	1690 i	1510—1640 i	39
Ciclohexanonă	6	1724 i	1683 i	1589—1603 s	3
Cicloheptanonă	7	1720 s	1688 s	1520—1620 i	9
Indanonă	5	—	—	1500—1640 i	78
Tetralonă	6	—	—	1480—1610 i	25
Benzosuberona	7	—	—	1500—1620 i	48

Din variația intensității acestor benzi (în soluții 1 %) s-a stabilit procentul de enol la compușii cu inel de 5 (39 %), 6 (3 %) și 7 (9 %) atomi de carbon [130].

Se constată că în seria benzoil-ciclanonelor în care grupa $\text{C}=\text{O}$ din inelul cicloalcanic este conjugată cu inelul aromatic, tendința de enolizare este mult mai mare (compară indanona cu tetralona și cu benzosuberona în tabela III.159). În regiunea νOH nu apare banda de hidroxil liber, ceea ce arată o chelatizare totală.

c. **Tautomeria ceto-enolică.** Tautomeria esterilor β -cetone este întrutotul asemănătoare. Esterul acetil-acetic, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ (434), cu $\text{R} =$

CH_3 , are în regiunea νCO două absorbții: la 1743 și 1723 cm^{-1} , corespunzătoare absorbțiilor grupei $\text{C}=\text{O}$ din grupa COOCH_3 și a grupei cetonice din poziția β [128]. Esterul etilic ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) absoarbe la 1738 și 1717 cm^{-1} . Cantitatea mică de enol (3%) asociată chelatic produce o absorbție νCO la 1668 cm^{-1} ; banda $\nu\text{C}=\text{C}$ apare la 1640 cm^{-1} .

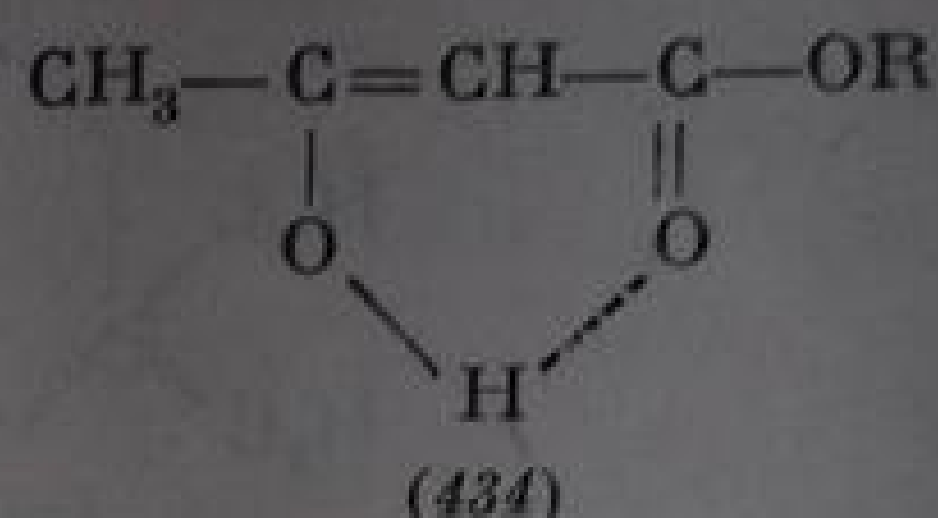
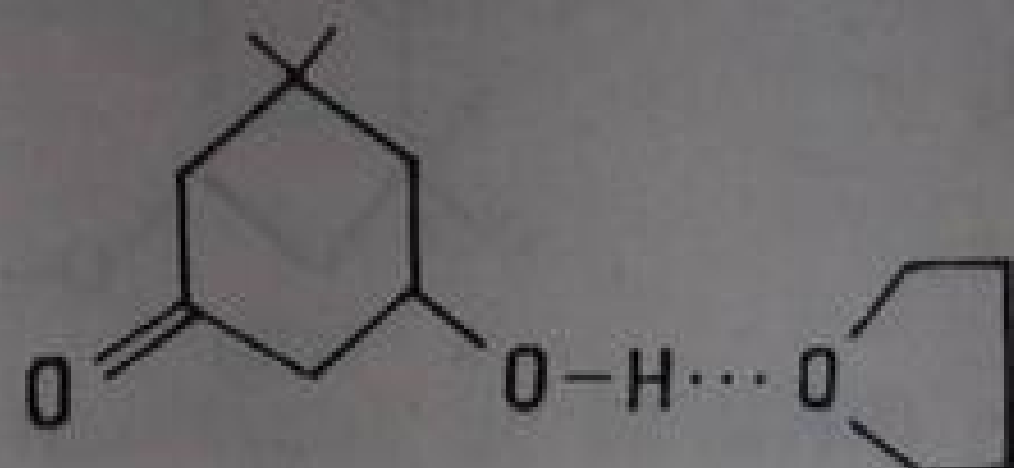
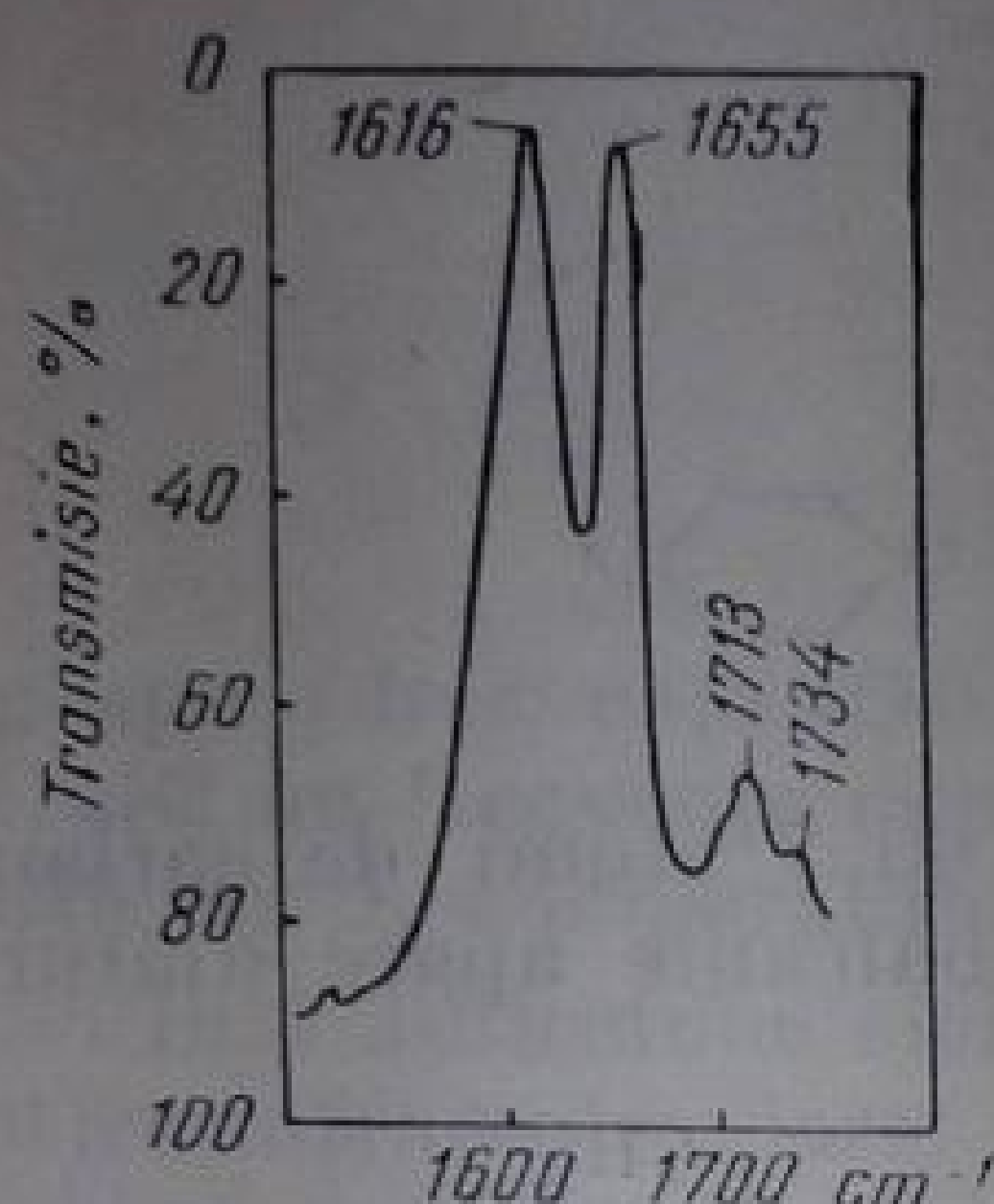


Fig. III. 90. Spectrul infraroșu al dimetil-dihidrezorcinei în prezența tetrahidrofuranului.

inele cicloalcanice (de la 3 la 6 atomi), echilibrul tautomer a fost stabilit pe baza spectrului infraroșu. De remarcat este faptul că esterul ciclobutil-acetil-acetic există exclusiv în forma cetonică ($\nu\text{CO } 1725\text{ cm}^{-1}$) [131, 132].

Volumul substituentului din poziția α influențează echilibrul tautomer. Astfel, la o serie de esteri acetil-acetici substituiți în poziția α cu grupe alchil cu volum crescând (de la metil la *terț*-butil), cum și cu

BIBLIOGRAFIE

1. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*. În: Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, Londra, Interscience, 1956, p. 463 u.
2. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, New Jersey, Princeton, van Nostrand, p. 300.
3. Harvey, K. B., Ogilvie, J. F., *Can. J. Chem.*, **40**, 1962, p. 85.
4. Hartwell, E. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, **1948**, p. 1436.
5. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, **1958**, p. 3465.
6. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co, 1959, p. 132.
7. Colthup, J., *Opt. Soc. Amer.*, **40**, 1950, p. 379.
8. Pozefsky, A., Coggeshall, N. P., *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 1611.
9. Pinchas, S., *Anal. Chem.*, **27**, 1955, p. 2.
10. Pinchas, S., *Anal. Chem.*, **29**, 1957, p. 334.
11. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I București, Editura didactică și pedagogică 1966, p. 710 și Vol. II, 1960, p. 22.
12. Mecke, R., Noack, K., *Chem. Ber.*, **93**, 1960, p. 210.
13. Blout, E. R., Fields, M., Karplus, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 194.
14. Anet, R., *Tetrahedron Letters* nr. **20**, 1962, p. 721.
15. King, G. W., Moselle, D., *Spectrochim. Acta* **17**, 1961, p. 286.

16. Hunsberger, I. M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 5626.
17. Hunsberger, I. M., Ketcham, R., Gutowsky, H. S., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4839.
18. Hartwell, E. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., 1948, p. 1436.
19. Bellamy, L. J., citat [6], p. 20.
20. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 444.
21. Thompson, H. W., Torkington, P., J. Chem. Soc., 1945, p. 640.
22. Fuson, N., Josien, M. L., Shelton, E. M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2526.
23. Mecke, R., Noack, K., Chem. Ber., **93**, 1960, p. 210.
24. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., 1957, p. 4294.
25. Bellamy, L. J., citat [6], p. 379.
26. Jones, R. N., Noack, K., Can. J. Chem., **39**, 1961, p. 2214.
27. Bürer, Th., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, **43**, 1960, p. 1487.
28. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 349.
29. Rasmussen, R. S., Tunccliff, D. D., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1068.
30. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 447.
31. Bellamy, L. J., citat [6], p. 136.
32. Noack, K., Jones, R. N., Can. J. Chem., **39**, 1961, p. 2225.
33. Turner, R. B., Voitle, D. M., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1403.
34. Braude, E. A., Sondheimer, F., Forbes, W. F., Nature, Londra, **173**, 1954, p. 117; Braude, E. A., Timmons, D. J., J. Chem. Soc., 1955, p. 3766.
35. Mecke, R., Noack, K., Spectrochim. Acta **12**, 1958, p. 391.
36. Erskine, R. L., Waight, E. S., J. Chem. Soc., 1960, p. 3425.
37. Timmons, C. J., după citat [15].
38. Heilmann, R., de Gaudimar, G., Arnaud, P., Scheuerband, G., Bull. Soc. Chim. France., 1961, p. 1337.
39. Mecke, R., Noack, K., Angew. Chem., **68**, 1956, p. 150.
40. Staab, H., Einführung in die Theoretische Organische Chemie, Weinheim, Verlag Chemie, 1959.
41. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 444.
42. Jones, N., Forbes, W. F., Mueller, W. H., Can. J. Chem., **35**, 1957, p. 504.
43. Jaffé, H. H., Chem. Revs., **53**, 1953, p. 191.
44. Barrow, G. M., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 2008.
45. Bellamy, L. J., J. Chem. Soc., 1955, p. 4221.
46. Bellamy, L. J., citat [6], p. 147.
47. Zbinden, R., Hall jr., H. K., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1215.
48. Hall, H. K., Zbinden, R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6428.
49. Wiberg, K. B., Nist, B. J., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1226.
50. von Schleyer, P. R., Nicholas, R. D., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 182.
51. Mecke, R., Mecke jr., R., Luttringhaus, A., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 975.
52. De More, W. B., Prichard, H. D., Davidson, N., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5878.
- 52a. Rechey, jr., H. G., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 3906; Turro, N. J., Hammond, W. B., Leermakers, P. A., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 2774.
53. Bellamy, L. J., citat [6], p. 300.
54. Halford, J. O., J. Chem. Phys., **24**, 1956, p. 830.
55. Meinwald, J., Gassman, P. G., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 57.
56. Conia, J. M., Ripoll, J. L., Bull. Soc., France, 1963, p. 768.
57. Daudel, R., Tetrahedron, **17**, 1962, p. 243.
- 57a. Elian, M., Nenitescu, C. D., comunicare personală.
58. Whiffen, D. H., Thompson, W. H., J. Chem. Soc., 1946, p. 1005.
59. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 487.

60. Jones, R. N., *Spectrochim. Acta*, **13**, 1959, p. 926.
61. Josien, M. L., *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, p. 807.
62. Ghiurdoglu, G., Doerhaed, T., Goldenberg, C., *Compt. rend.*, **250**, 1960, p. 3495.
63. Bellamy, L. J., citat [6], p. 133.
64. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 449 și lit. citată.
65. Conia, J. M., Nevot, C., *Bull. Soc. Chim. France*, **1959**, p. 493.
66. Fuson, N., Josien, M. L., Shelton, E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 2526.
- 66a. Eaton, P. E., Kang, Lui., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1965, p. 2053.
- 66b. Dehmloew, E. V., *Tetrahedron Letters*, **27**, 1965, p. 2317; Ichio Moritani și Naruyoshi Obota. *Tetrahedron Letters*, **32**, 1965, p. 2817.
67. Lecomte, J., *J. Phys. Radium*, **6**, 1945, p. 257, citat după [68].
68. Schubert, W. M., Sweeney, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 4172; Schubert, W. M., Sweeney, W. A., Latourette, H. K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 5462.
69. Gutsche, C. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 786.
- 69a. Baker, A. J., Cairns, T., *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry*. În: *Spectroscopy in Education*, Heyden Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, Londra, 1965, p. 27.
70. Yeates, P., Eaton, P., *Tetrahedron*, **12**, 1961, p. 13; McBee, E. T., Smith, D. K., Ungnade, H. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 559; Applequist, D. E., Klieman, J. P., *J. Org. Chem.*, **26**, 1961, p. 2578; Woodward, R. B., Katz, T. J., *Tetrahedron*, **5**, 1959, p. 70.
71. Cope, A. C., Gleason, R. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 1928.
72. Winstein, S., Sonnenberg, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 3235.
73. Bartlett, P. D., Tate, B. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 2473.
74. Bartlett, P. D., Stilles, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2810.
75. Dinulescu, I. G., Avram, M., Mateescu, Gh. D., Nenițescu, C. D., *St. cerc. Chim., București*, **12**, 1961, p. 357.
76. Ioan, V., Popovici, M., Moșanu, E., Elian, M., Nenițescu, C. D., *Revue Roum. de Chimie*, **10**, 1965, p. 185.
77. Bürer, Th., Günthard, H., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1960, p. 1487.
78. Chiurdoglu, G., Dochaerd, Th., Turch, B., *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, p. 1322.
79. Chiurdoglu, G., Fuks, R., Turch, B., *Bull. Soc. Chim. Belge*, **67**, 1958, p. 191.
80. Yates, P., Ardao, M. I., Fieser, L. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 650.
81. Flaig, W., Salfeld, J. C., *Liebigs Ann. Chem.*, **626**, 1959, p. 215.
82. Bagli, I. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 177.
- 82a. Brown, T. L., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1065.
83. Hadži, D., Sheppard, N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5460.
84. Josien, M. L., Fuson, N., Lebas, J. M., Gregory, T. M., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 331.
85. Josien, M. L., Deschamps, J., *J. Chem. Phys.*, **52**, 1955, p. 213.
86. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 497, 451.
87. Davison, W. H. T., *J. Chem. Soc.*, **1951**, p. 2456.
88. Jones, R. N., Angell, C. L., Ito, T., Smith, R. Y. D., *Can J. Chem.*, **37**, 1959, p. 2007.
89. Bagli, J. F., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1961, p. 1052.
90. Fuson, N., Josien, M. L., Shelton, E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 2526.
91. Barchewitz, P., Tatibouet, P., Souchay, P., *Compt. Rend.*, **236**, 1953, p. 1652.
92. Otting, W., Staiger, G., *Chem. Ber.*, **88**, 1955, p. 828.
93. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, **1953**, p. 3465.

94. Mizushima, S., Simanouchi, T., Miyazawa, T., Ichishima, I., Kuratani, K., Nagakawa, I., Shindo, N., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 815.
95. Bellamy, L. J., citat [6], p. 139.
96. Jones, R. N., Ramsey, D. A., Herling, F., Dobriner, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 2828.
97. Bellamy, L. J., Thomas, L. C., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3704.
98. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4295.
99. Nagaka, N., Ichishima, I., N., Kuratani, K., Miyazawa, T., Shimanouchi, I., Mizushima, S., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 170.
100. Eliel, E. L., *Stereochemistry of Carbon Compounds*, New York, Mc Graw-Hill Book, Comp. Inc., 1962, p. 240.
101. Corey, E. J., Topie, T. H., Wozniak, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5415.
102. Allinger, N. L., Allinger, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 5476.
103. Corey, E. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 2301, 3297, 4832.
104. Corey, E. J., Burke, H. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5418.
105. Corey, E. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 175.
106. Inayama, K., *Pharm. Bull. (Japan)*, **4**, 1956, p. 198.
107. Allinger, J., Allinger, N. L., Geller, L. E., Djerassi, C., *J. Org. Chem.*, **26**, 1961, p. 3521.
108. Allinger, N. L., Allinger, J., Freiberg, L. A., Czaja, R. F., LeBel, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 5876.
109. Allinger, J., Allinger, N. L., *Tetrahedron*, **2**, 1958, p. 64.
110. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 479.
111. Brucher jr. F. V., Roberts, T., Barr, S. J., Pearson, N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 1507.
112. Fishman, J., *J. Org. Chem.*, **27**, 1962, p. 1745.
113. Conia, J. M., Ripoll, J. L., *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, p. 763.
114. Conia, J. M., Gare, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, p. 726, 732.
115. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 429.
116. Bellamy, L. J., citat [6], p. 142 u.
117. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 492, 494.
118. Lüttke, W., Marsen, H., *Z. Elektrochem.*, **57**, 1958, p. 680.
119. Hunsberger, I. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5626.
- 119a. Zen-schi Yoshida, Masami Haruta. *Tetrahedron Letters*, **42**, 1965, p. 3741.
120. Hunsberger, I. M., Ketcham, R., Gutowsky, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 4839.
- 120a. Hunsberger, I. M., Lednicer, D., Gutowsky, H. S., Bunker, D. L., Taussig, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2466.
121. Bădilescu, S., Bădilescu, I., *Revue Roum. de Chimie*, **10**, 1965, p. 104.
122. Flett, M. St. C., *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1441.
123. Thompson, H. W., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 1940, p. 988.
124. Rasmussen, R. S., Tuncliff, D. D., Brattain, R. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1068.
125. Josien, M. L., Jussot Dubien, M., Vizet, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, p. 1148.
126. Nakanishi, Koji, *Infrared Absorptions Spectroscopy — Practical —*, San Francisco, Holden-Day Inc., 1962, p. 42.
127. Blomquist, A. T., Lalancette, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 1387.
128. Nakanishi, Koji, citat [126], p. 65.
129. Mecke, R., Funk, E., *Z. Elektrochem.*, **60**, 1956, p. 1124.
130. Campbell, R. D., Gilow, H. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 1440.
131. Kabacinic, M. I., Ioffe, S. T., *Isv. Acad. Nauk, S.S.S.R.*, 1963, p. 339.
132. Nenitescu, C. D., Glatz, A., Gavăţ, M., Pogany, I., *Isv. Acad. Nauk, S.S.S.R.*, 1963, p. 332.

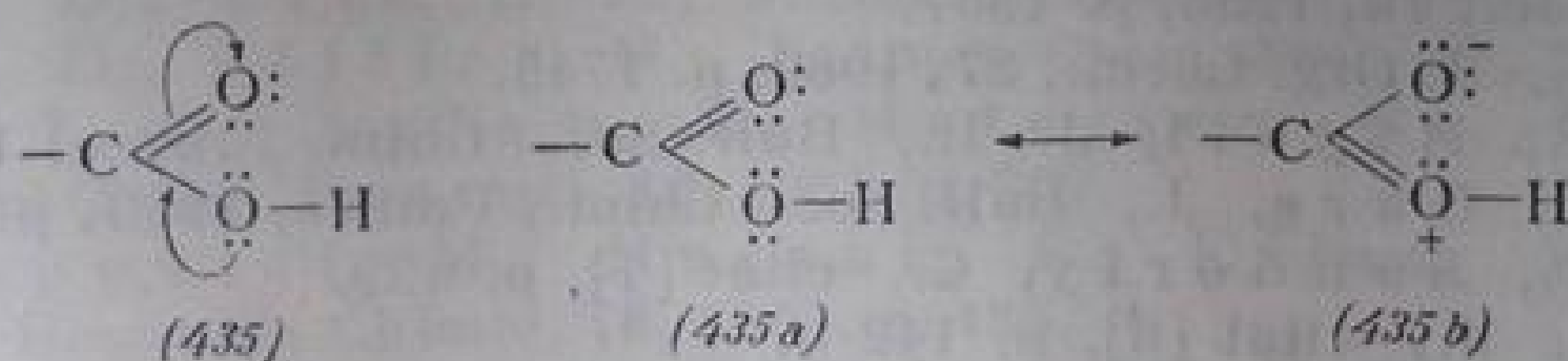
CAPITOLUL 7

COMBINAȚII CARBOXILICE (ACIZI CARBOXILICI)

Acizii organici, cu formula generală RCOOH , se caracterizează prin vibrațiile grupei carboxil. Radicalul hidrocarbonat R prezintă, în general, frecvențele normale ale clasei de hidrocarburi din care face parte. Interacțiunile care au loc între radicalul R și grupa COOH se manifestă în spectrul infraroșu exclusiv asupra vibrației grupei carboxil și asupra vibrației atomilor din restul hidrocarbonat din imediata vecinătate a acestei grupe.

Se poate considera că grupa carboxil este formată din unitățile C=O și OH , caracteristice, fiecare în parte, compușilor carbonilici, respectiv hidroxilici. Deși aceste unități se pot identifica separat în spectrul infraroșu, datorită conjugării dintre cei doi atomi de oxigen, se produc modificări fundamentale în natura legăturilor C=O și C—O—H . Acestea au drept consecință apariția unor proprietăți noi, caracteristice ale grupei funcționale, atât din punct de vedere chimic cât și vibrațional.

În urma conjugării interne din grupa carboxil (435, 435a, 435b), ordinul legăturilor C=O și O—H scade ducând la micșorarea constantei de forță, respectiv a frecvenței de vibrație a acestor legături.



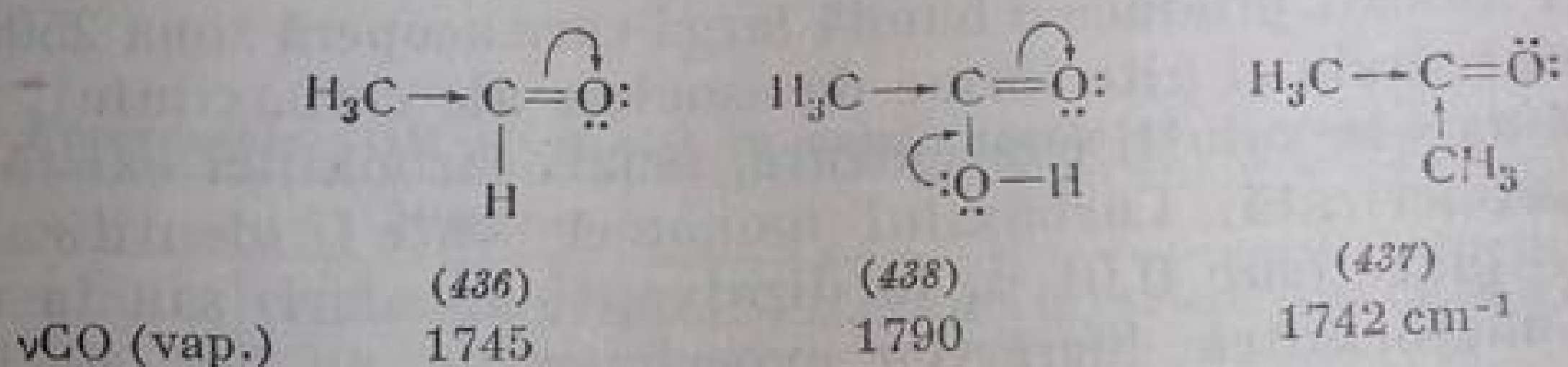
Importanța efectului de conjugare internă din grupa carboxil asupra proprietăților legăturii O—H rezultă din compararea frecvențelor νOH și a constantelor de aciditate ale acizilor, fenolilor și alcoolilor saturați [1]. Micșorarea frecvenței νOH a acizilor față de alcooli depășește 100 cm^{-1} . La

	acid	fenol	alcool
	$k \approx 10^{-5}$	10^{-10}	10^{-16}
$\nu\text{OH med. cm}^{-1}$	3520	3590	3650

fenoli, în care există o conjugare, dar mult mai slabă, atât constanta de aciditate cât și frecvența νOH au valori intermediare, cum rezultă din schema de mai sus. S-a demonstrat că între frecvența νOH și constanta de aciditate PK_a există o relație liniară [2].

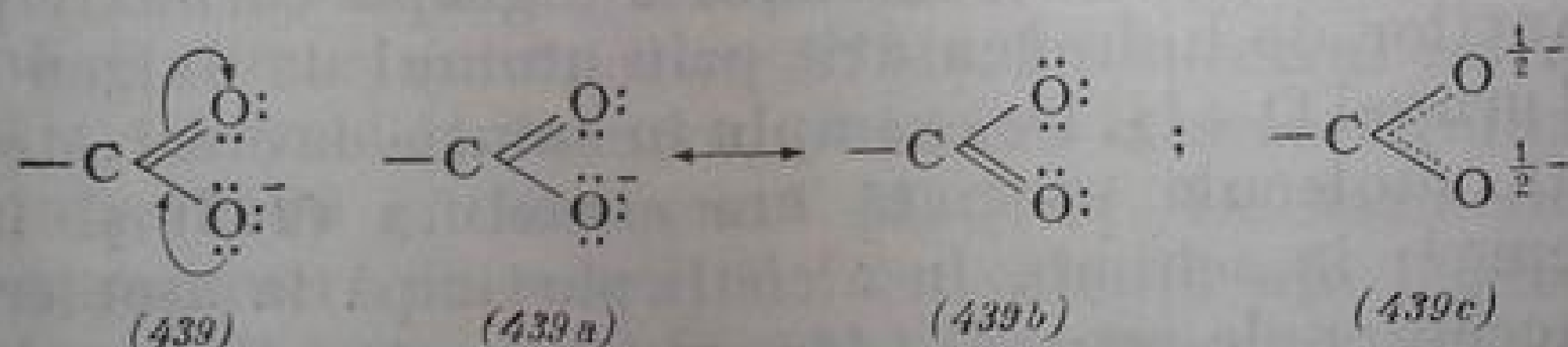
Vibrația grupei C=O din carboxil are loc cu o frecvență cu aproximativ $40\text{—}50\text{ cm}^{-1}$ mai mare decât în aldehide sau cetone [compară (436)—(438)]. Ar

fi de așteptat ca la înlocuirea atomului de hidrogen din aldehydă cu un atom de oxigen electronegativ, cu efect $-I$, să aibă loc o creștere mai mare a frecvenței (în cazul extrem al fluorurilor acide $\text{CH}_3\text{—COF}$, în care acționează numai efectul $-I$ puternic, frecvența crește până la 1872 cm^{-1} , deci cu 127 cm^{-1}). Creșterea relativ mică a frecvenței se explică prin efectul de conjugare, care, în acest caz, acționează în sens invers față de efectul inductiv; este clar însă că efectul $-I$ are o contribuție mai mare, deoarece aldehydele

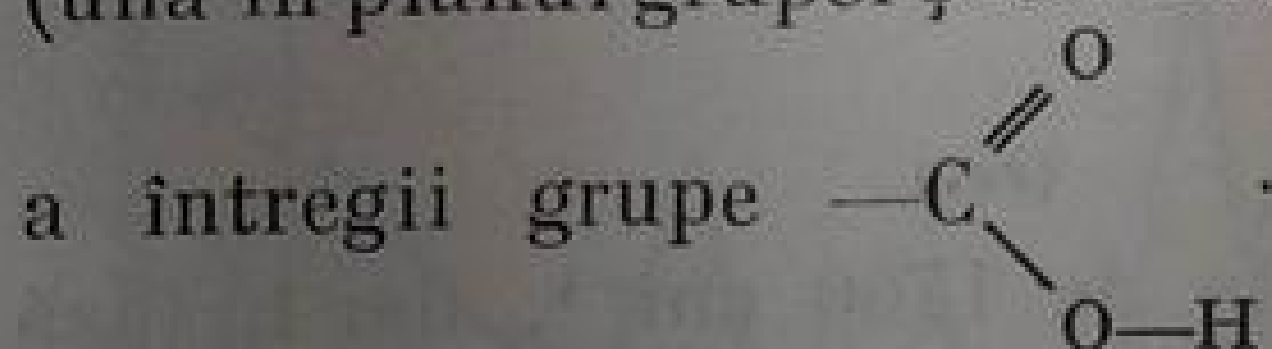


α,β -nesaturate, în care efectul de conjugare este mai puternic decât efectul $-I$ al legăturii $\text{C}=\text{C}$, au frecvențe $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ mai mici decât analogii saturați.

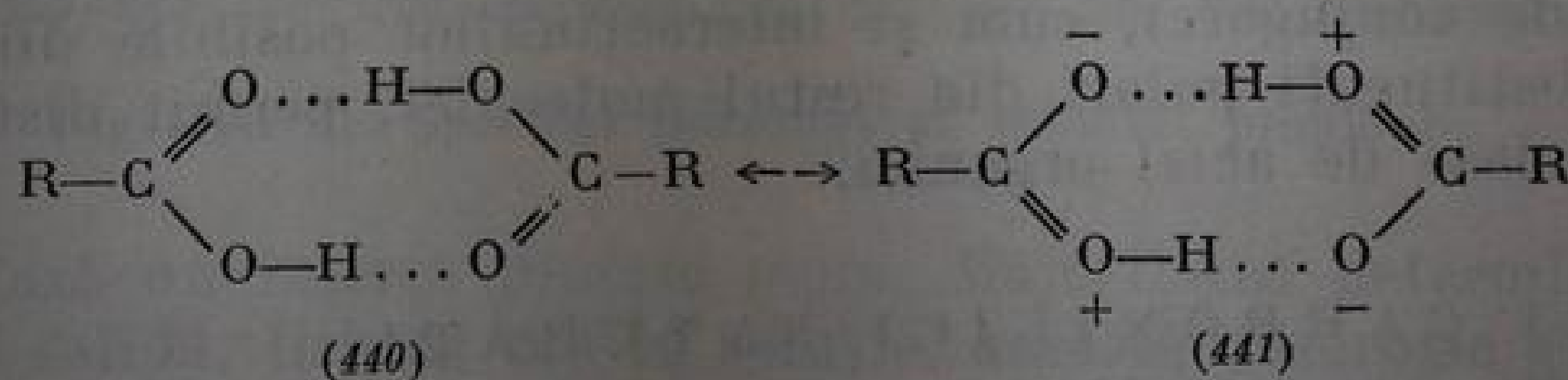
În ionul carboxilat (439), conjugarea izovalentă (439a) și (439b), care primează, egalizează ordinul celor două legături C—O (439c); grupa se comportă ca un ansamblu și frecvența scade la $1550\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$.



Grupa carboxil are șase moduri de vibrație: trei vibrații de valență ale legăturilor O—H , $\text{C}=\text{O}$ și C—O , două vibrații de deformare ale legăturii O—H (una în planul grupei și cealaltă în afara acestui plan) și o vibrație de deformare

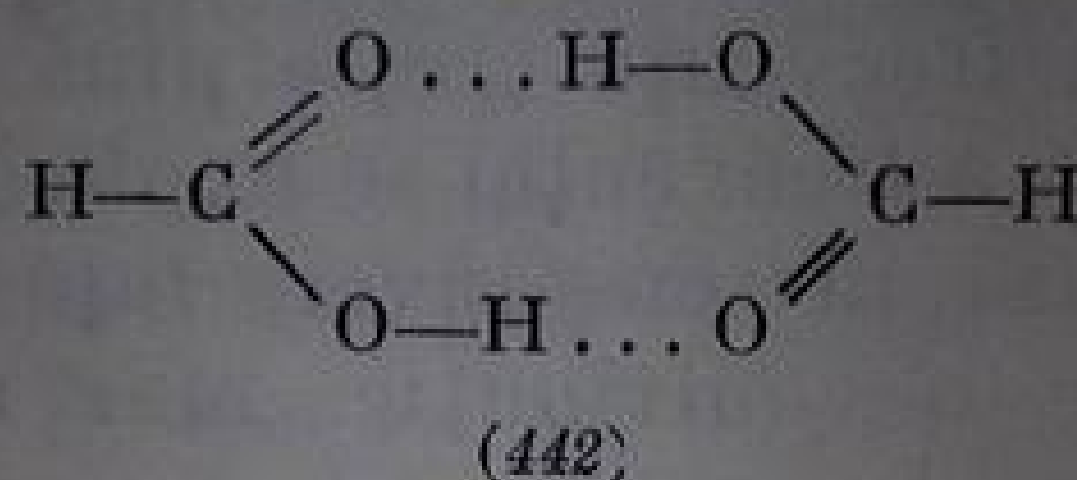


Datorită structurii sale speciale, grupa carboxil are tendința pronunțată de a se asocia prin legături de hidrogen, formînd molecule de dimer (440) și (441):



Formarea acestor punți duce la micșorarea constantei de forță, respectiv a frecvenței legăturilor $\text{C}=\text{O}$ și O—H . Scăderea foarte puternică a frecvențelor în carboxilul dimer reflectă tăria excepțională a legăturilor de hidrogen care se formează la asocierea grupelor carboxil. Aceasta se atribuie stabilizării dimerilor ciclici ai carboxilului printr-o rezonanță de tipul (440) și (441)

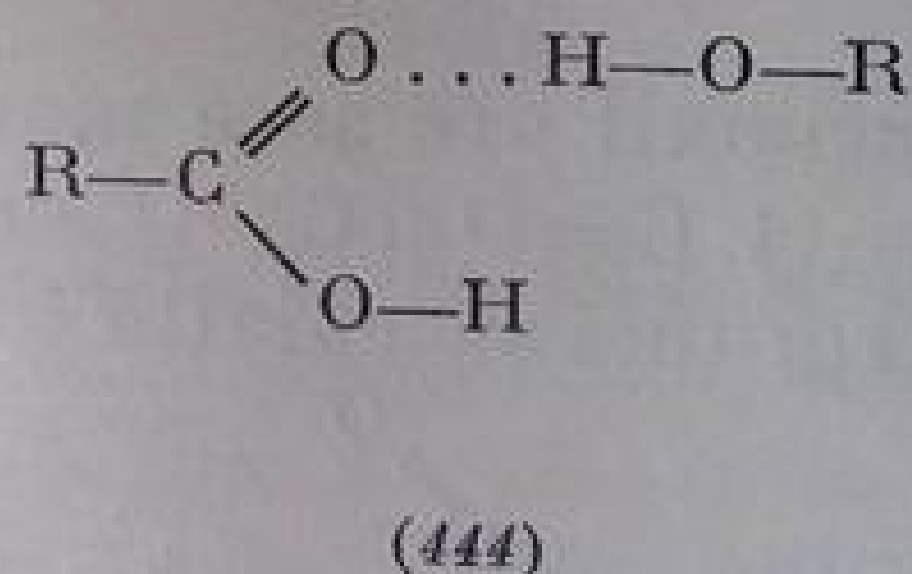
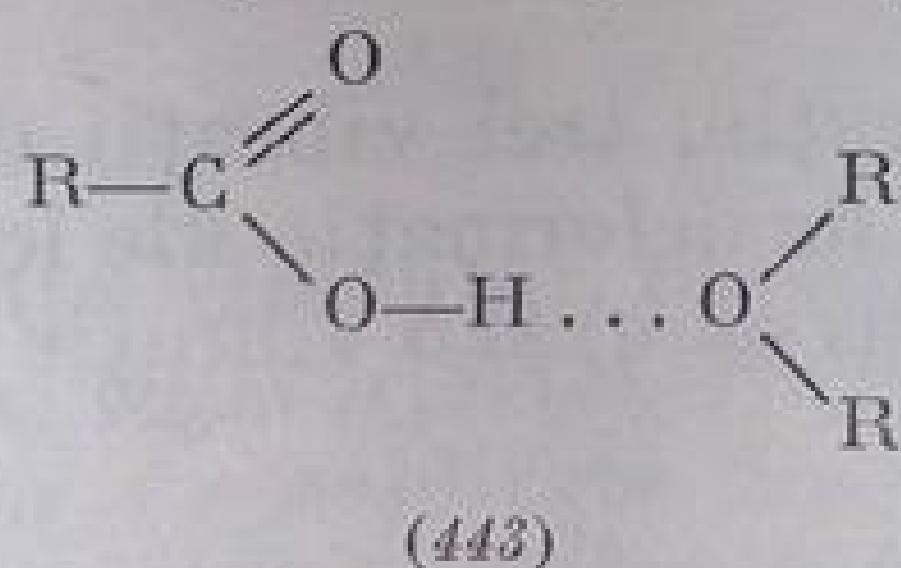
[1, 3]. De exemplu, dimerul acidului formic (442) corespunde simetriei C_{2h} [4]. Micșorarea frecvenței ν_{CO} în structura (440) a dimerului este de circa 50 cm^{-1} .



Vibrația ν_{OH} asociat produce o bandă largă care acoperă zona $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ și la care contribuie și alte forme de asociere ale carboxilului. În stare cristalină, lichidă sau în soluții concentrate, acizii carboxilici există practic numai sub formă dimerizată. Carboxilul monomer poate fi identificat numai în soluții foarte diluate (sub $0,01\text{ m}$ în dizolvanți nepolari) sau în stare de vapori. Deoarece majoritatea lucrărilor experimentale au fost efectuate în condiții în care acizii sînt dimerizați, frecvențele curente se referă la această structură.

Cu dizolvanții polari, acizii formează legături de hidrogen [4a, 4b] care sînt însă incomparabil mai slabe decît cele dintre două grupe carboxil; în consecință, deplasările sînt mai mici. Grupele astfel asociate au frecvențe intermediare între frecvențele carboxilului monomer și cel dimerizat.

În funcție de caracterul dizolvantului, grupa carboxil poate participa la formarea punților de hidrogen atît prin atomul de oxigen al grupei $\text{C}=\text{O}$ cît și prin cel al grupei $\text{O}-\text{H}$. De exemplu în soluție de eteri (eter etilic, dioxan, tetrahidrofuran), molecula asociată are structura (443) și frecvența medie scade la 1735 cm^{-1} ; în schimb, în alcooli participă la asociere celălalt atom de oxigen (ca acceptor de proton) (444) și frecvența ν_{CO} scade la 1720 cm^{-1} .



În dizolvanții nepolari frecvența medie este de 1760 cm^{-1} , dar în fază de vapori, de 1780 cm^{-1} ; dimerul (440) are frecvența de 1730 cm^{-1} în fază de vapori și 1710 în dizoluant nepolar [5].

Modificările de frecvență în grupa carboxil, datorită efectelor electronice (inductiv și de conjugare), cum și interacțiunilor posibile dintre carboxil și diferiți substituenți polari din restul moleculei, permit distingerea netă a diferitelor clase de acizi organici.

A. ACIZI CARBOXILICI SATURAȚI

a. Vibrațiile grupei COOH

a. **Vibrația de valență ν_{OH} .** Frecvența vibrației ν_{OH} din carboxilul neasociat (monomer) poate fi identificată în spectrul acizilor în fază de vapori, la temperatură înaltă sau în soluție diluată (sub $0,01\text{ m}$), în dizolvanți nepolari [6,7]. S-a atribuit acestei vibrații o bandă în jurul frecvenței de 3500--

3570 cm^{-1} [7]. Acidul formic, în fază de vapori, absoarbe la 3570 cm^{-1} , iar acidul acetic, la 3545 cm^{-1} [8]. În cele mai multe cazuri, forma asociată (dimer) persistă și în aceste condiții; prin urmare, banda OH a carboxilului neasociat apare de obicei alături de banda largă a carboxilului asociat (2500—3000 cm^{-1}).

În tabela III.160 se prezintă frecvențele $\nu\text{C}=\text{O}$ și νOH , respectiv νOD , din acidul acetic monomer (vapori) și dimer, cum și frecvențele acizilor deuterați [8].

Tabela III.160

Frecvențele νOH și $\nu\text{C}=\text{O}$ în acizii acetic și deutero-acetiei [8]

Vibra- ția	Monomer				Dimer			
	CH_3COOH	CH_3COOD	CD_3COOH	CD_3COOD	CH_3COOH	CH_3COOD	CD_3COOH	CD_3COOD
$\nu\text{C}=\text{O}$	1770	1770	1760	1760	1739	1725	1730	1740
$\nu\text{O}-\text{H}$	3546	—	3640	—	2990	—	3106	—
$\nu\text{O}-\text{D}$	—	2653	—	2660	—	2260	—	2290

Frecvența vibrației νOH din carboxilul neasociat este mai joasă în soluție decât în fază de vapori; diferența între cele două determinări ajunge pînă la 50 cm^{-1} .

În stare solidă, lichidă sau în soluții concentrate, acizii carboxilici sînt asociați sub formă de dimeri (sau polimeri) [4]. În spectrul infraroșu nu apare banda de absorbție a formei monomere, ci banda lată corespunzătoare carboxilului asociat, între 2500 și 3000 cm^{-1} [6, 7, 9]. De asemenea, în această regiune au loc suprapuneri cu vibrațiile de valență ale legăturilor CH; de aceea, corelarea acestei benzi cu structura acizilor nu este caracteristică.

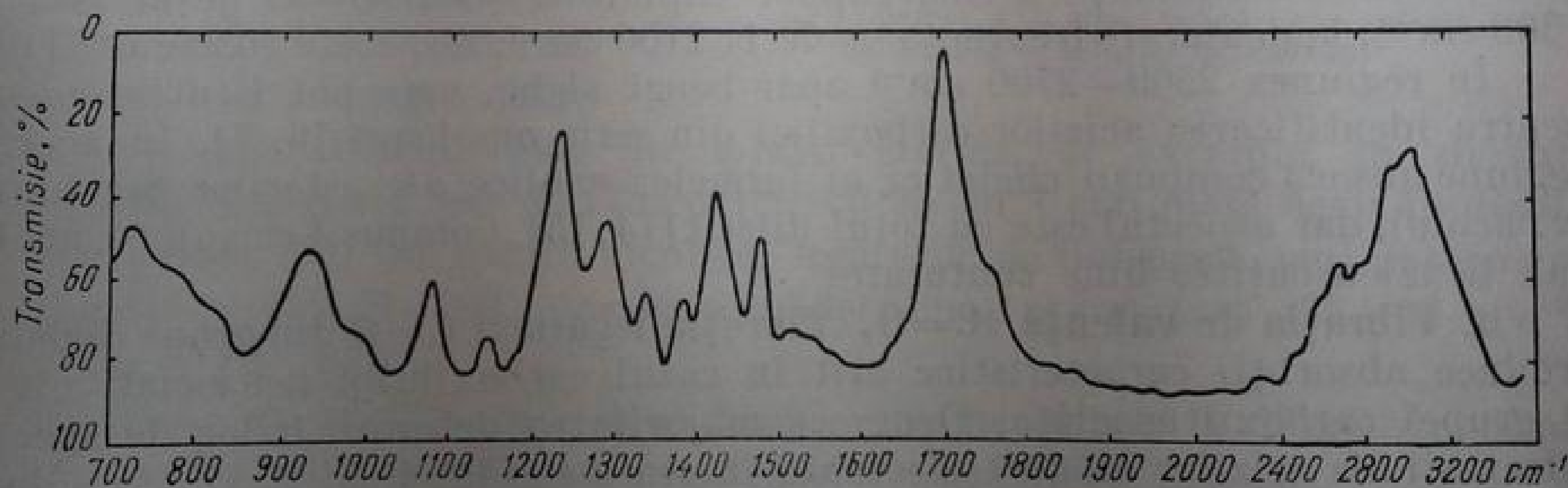


Fig. III. 91. Spectrul infraroșu al acidului propionic.

Ea prezintă însă un interes practic mare. Majoritatea determinărilor fiind făcute în fază solidă, lichidă sau în soluție, această absorbție apare în orice spectru de acid și servește la identificarea grupei funcționale. În fig. III.91 se reprezintă spectrul infraroșu al acidului propionic (soluție) și în fig. III.92 cel al acidului stearic solid.

Se remarcă două aspecte caracteristice ale benzii νOH a carboxilului asociat: deplasarea considerabilă spre frecvențe joase față de alte grupe OH asociate (de ex.: alcooli, fenoli) și numărul mare de benzi satelite, de intensități

variabile, desfășurate pe o zonă largă din spectru. Există un număr foarte mare de lucrări în care se aduc contribuții la interpretarea acestei benzi [6, 7].

Cauzele deplasării au fost arătate mai înainte. Proveniența benzilor satelite a fost interpretată în diferite feluri de diverși autori [6, 7]. Prin analogie

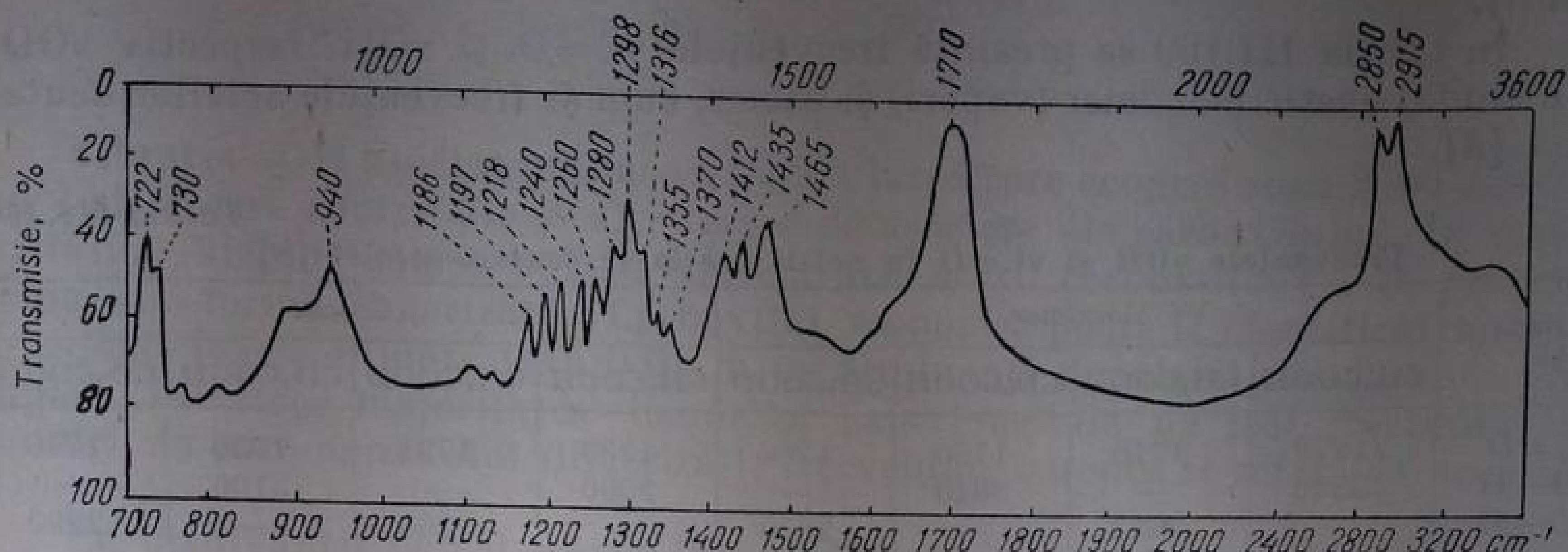
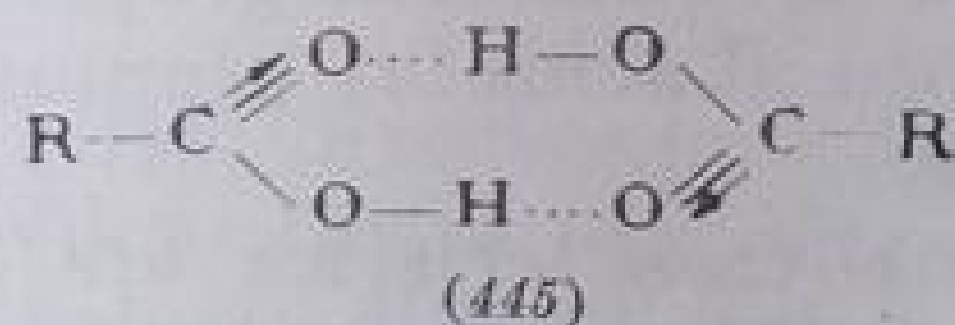


Fig. III. 92. Spectrul infraroșu al acidului stearic.

cu modul de asociere a alcoolilor s-a admis că banda lată se datorește unei serii de legături de hidrogen de diferite lungimi [10]. În altă interpretare banda se atribuie unui cuplaj între vibrația fundamentală a legăturii OH și alte vibrații de frecvență mai joasă ale dimerului [11, 12]. Prin deuterare s-a arătat că benzile satelite pot fi explicate satisfăcător ca benzi de combinație ale diferitelor vibrații de frecvență joasă ale legăturilor din grupa carboxil, intensificate prin rezonanță Fermi [13]. Banda mai intensă, de la 2700 cm^{-1} , se atribuie unei combinații a frecvențelor cuplate C—O și O—H de la 1420 și 1300 cm^{-1} ; la deuterare frecvența scade la 2100 cm^{-1} , respectiv 1050 cm^{-1} [13].

În regiunea $2500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ apar benzi slabe, care pot fi utile uneori pentru identificarea acizilor carboxilici din seria omoloagă [6, 7]. În aceeași regiune absorb compușii chelatici ai formelor enolice ale esterilor β -cetonici (v. acolo), dar aspectul este cu totul diferit [14, 15]. Compușii cu sulf (v. acolo) dau benzi ascuțite, bine conturate.

b. Vibrația de valență $\nu\text{C}=\text{O}$. Vibrația legăturii C=O din grupa carboxil produce absorbții caracteristice atât în cazul carboxilului neasociat, cât și al grupei carboxil asociate. Deoarece majoritatea determinărilor de spectre infraroșii ale acizilor au fost efectuate în stare solidă, lichidă sau în soluții relativ concentrate în care acizii se găsesc sub formă asociată, frecvențele discutate sînt ale carboxilului asociat sub formă de dimer. Admițînd structura planară (442) cu simetrie C_{2h} a dimerului de acid formic [4,8], prezența planului de simetrie face ca numai vibrația asimetrică (445) să fie activă în infraroșu [16, 17].



1. *Frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ (monomer).* În acizii alifatici saturați, în stare de vapori sau în soluții diluate (sub 0,01 m), s-a atribuit acestei vibrații o bandă

cu frecvența medie de 1790 cm^{-1} [18], respectiv 1760 cm^{-1} (în CS_2 sau CCl_4) [9,16]. Absorbția formei monomere a acidului formic în stare de vapori are loc la 1794 cm^{-1} [18]. Raportul intensității benzilor monomer-dimer variază cu temperatura. De exemplu, acidul acetic în fază de vapori, la 20°C , prezintă două benzi; una la 1735 cm^{-1} atribuită carboxilului dimerizat, și a doua, la 1785 cm^{-1} , atribuită formei monomere; la 60°C are loc o intensificare a benzii cu frecvență înaltă (1794 cm^{-1}) fapt care demonstrează creșterea proporției de monomer la ridicarea temperaturii [18, 19]. Variații similare au loc și la alți acizi.

La mulți acizi carboxilici, în soluție diluată în dizolvanți nepolari (CCl_4 , CS_2), se poate observa o bandă slabă la aproximativ 1760 cm^{-1} , alături de banda intensă a dimerului de la $1710 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ [15, 19, 20]. Poziția exactă a benzii νCO monomer depinde atât de natura acidului, cât și de natura dizolvantului. În dizolvanți polari, frecvența scade datorită legăturilor de hidrogen între grupa carboxil și dizolvent. În soluții eterice, de exemplu în dioxan (fig. III.93), frecvența este de 1735 cm^{-1} , cu 25 cm^{-1} mai joasă decât în dizolvanți nepolari [5]. În soluții alcoolice, legăturile de hidrogen, mai puternice, de tipul $>\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{OR}$, duc la o scădere mai pronunțată ($35-40\text{ cm}^{-1}$) a frecvenței [20, 21].

Variația intensității celor două benzi monomer-dimer la diferite concentrații a servit la determinarea constantei de echilibru [22, 23].

2. *Frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ din carboxilul dimer.* În stare cristalină, în film lichid sau soluții concentrate, spectrele acizilor carboxilici prezintă numai o singură absorbție, și anume a carboxilului asociat dimer.

Acizii monocarboxilici alifatici saturați au frecvența medie de $1710 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ [18—20, 24]. Frecvența variază în funcție de condițiile experimentale. La trecerea de la lichid la starea cristalină, frecvența $\nu\text{C}=\text{O}$ scade cu $10-26\text{ cm}^{-1}$ [24, 25]. O comportare deosebită are acidul acetic, la care micșorarea frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$ la trecerea de la lichid la starea cristalină este de 61 cm^{-1} [25]. În tabela III.161 sînt redată frecvențele cîtorva acizi monocarboxilici saturați în stare lichidă și în stare cristalină.

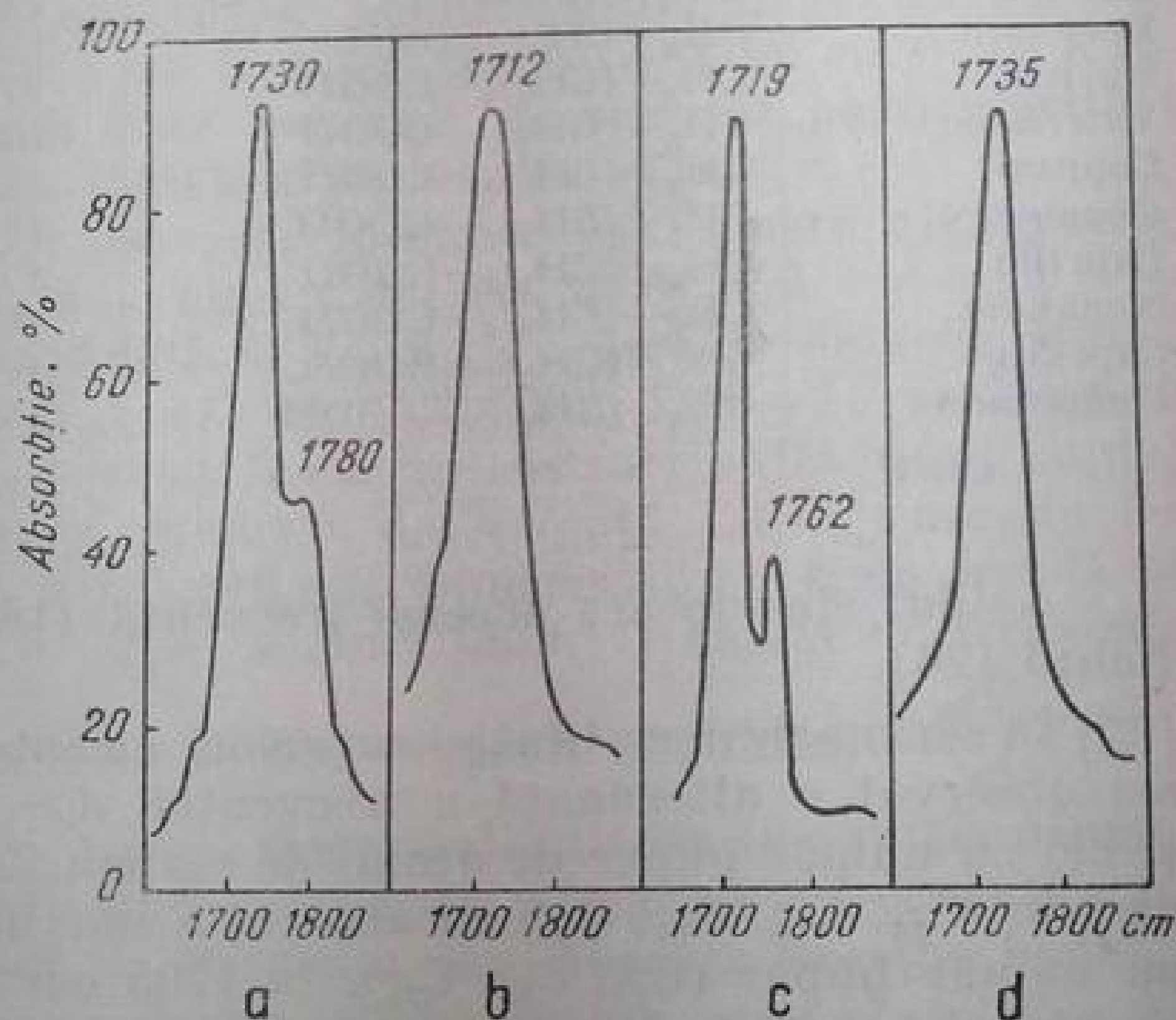


Fig. III. 93. Spectrul infraroșu al acidului propionic în regiunea $\nu\text{C}=\text{O}$:

a — vapori ($+30^\circ\text{C}$); b — film lichid; c — soluție 0,5 m în CCl_4 ; d — soluție în dioxan.

Tabela III.161

Freevența νCO în acizi monocarboxilici [25]

Acidul	Formula	$\nu\text{C=O}$, cm^{-1}		$\Delta\nu$ cm^{-1}	Soluție $\text{CS}_2, \text{CCl}_4$
		lichid	cristalin		
Acetic	CH_3-COOH	1715	1654	-61	1710 ± 10
Propionic	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1725	1730, 1710 ¹		
Butiric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	1729	1740, 1705		
Valerianic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	1722	1722	0	
Capronic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	1721	1710	-11	
Oenantic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	1724	1710	-14	
Caprilic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	1722	1702	-20	
Nonanoic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	1726	1700	-26	
Caprinic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	1716	1705	-11	
Dodecanoic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	1720	1705	-15	

¹ Umăr

Acidul stearic are aceeași frecvență (1698 cm^{-1}) în stare solidă și film lichid [26].

În seria acizilor alifatici superiori cu catene între 14 și 21 atomi de carbon s-a observat o alternanță a frecvenței $\nu\text{C=O}$ între termenii cu număr par și cei cu număr impar de atomi de carbon. Acizii cu număr par de atomi de carbon (C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20}) au absorbția maximă la $1698-1701 \text{ cm}^{-1}$, iar acizii cu număr impar (C_{17} , C_{19} , C_{21}), la 1705 cm^{-1} [26]. La termenii inferiori nu se observă astfel de alternanțe (tabela III.161) [25].

Ramificarea catenei în poziția α față de grupa carboxil micșorează frecvența legăturii C=O . Grupele metil, cu efect $+I$ (respingătoare de electroni), provoacă o micșorare a ordinului dublei legături din carboxil și, în același timp, o întărire a legăturii O-H . Scăderea frecvenței este paralelă cu micșorarea constantei de disociere a acestor acizi [27, 28]. În tabela III.162 s-au redat frecvențele νCO și constantele de disociere ale unor acizi acetici α -substituiți.

Tabela III.162

Freevențe νCO în acizi acetici α -substituiți [28,29]

Acidul	νCO , cm^{-1} în CCl_4	$K_a \cdot 10^{-5}$	Acidul	νCO , cm^{-1} în CCl_4	$K_a \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$	1704	0,98	$\text{BrCH}_2-\text{COOH}$	1730	138
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$	1715	1,40	$\text{ClCH}_2-\text{COOH}$	1736	155
CH_3-COOH	1721	1,86	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$	1751	5000
JCH_2-COOH	1721	74	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	1764	130 000

Determinarea spectrelor acizilor în pastilă de halogenuri alcaline aduce unele complicații datorită interacțiunilor ce pot avea loc între grupa carboxil a acidului și halogenura alcalină [29, 30].

Intensitatea integrată a benzii νCO în acizii saturați variază puțin de la un acid la altul și este, în general, mai mică la acizii alifatici decât la cei aromatici [30].

3. *Acizii dicarboxilici saturați.* La primii doi termeni ai seriei acizilor dicarboxilici au loc interacțiuni între cele două grupe COOH. Acidul oxalic în stare anhidră sau dihidrat are o absorbție intensă între 1690 și 1710 cm^{-1} . Acidul malonic cristalizat prezintă un dublet cu o componentă intensă la 1710 cm^{-1} și una mai slabă la 1740 cm^{-1} . Același lucru se observă și la acidul succinic, care are o bandă intensă la 1700 cm^{-1} și una slabă la 1780 cm^{-1} . Termenii superiori au o singură absorbție: acidul adipic și acidul suberic la 1700 cm^{-1} în ulei de parafină [9] sau la 1704, respectiv 1706 cm^{-1} , în KBr [30]. Ceilalți acizi dicarboxilici din seria omologă nu prezintă particularități față de acizii monocarboxilici în regiunea frecvenței νCO .

Încercările de a se distinge în infraroșu formele enantiomere ale acizilor dicarboxilici substituiți în poziția α nu au dat rezultate [7].

c. **Alte vibrații ale grupei carboxil.** În afară de vibrațiile descrise, grupa carboxil dimerizată (445) provoacă benzi la 1420 ± 20 , 1300 ± 15 și 935 ± 15 cm^{-1} [31]. Dintre acestea, primele două benzi au fost atribuite unui cuplaj al vibrației de deformare OH cu vibrația de valență C—O, care au loc în planul inelului format de grupele carboxil dimerizate; a treia bandă se atribuie unei deformării O—H în afara acestui plan. O bandă de frecvență joasă (680 cm^{-1}) s-a atribuit vibrației de deformare a unghiului $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ [25].

Vibrațiile fiind caracteristice formeii dimerizate dispar în soluție diluată [31, 32]. În unele forme polimorfe au loc deplasări ale acestor frecvențe care ajung pînă la aproximativ 50 cm^{-1} . Prezența sau absența acestor benzi a fost semnalată, fără interpretare, în multe lucrări despre acizi [7, 32].

La deuterare, benzile se deplasează corespunzător deplasării O—H \rightarrow O—D [28, 31] (tabela III. 163).

Tabela III.163

Frecvențe caracteristice ale grupei carboxil între 600 și 1500 cm^{-1}

Acidul	R—COOH			R—COOD		
Acetic	1412 ¹	1290	935	1320	1058	670
Propionic	1419 ¹	1239	937	1392	1043	—
Lauric	1432 ¹	1239	934	1367	1055	665
Stearic	1435	1300	940	1366	1058	666

¹ Frecvențele acestor benzi sînt dependente de temperatură.

Frecvențele caracteristice carboxilului dimerizat din acizii dicarboxilici sînt redată în tabela III. 164 [30].

Tabela III.164

Frecvențe caracteristice ale grupei COOH și COOD în regiunea 900—1570 cm^{-1} [30]

Acidul	COOH			COOD		
Oxalic	1396	1224	916	1228	1046	—
Malonic	1437 ¹	1311	922	1372 ¹	1046	672
Succinic	1417 ¹	1314	925	1383	1046	680
Glutaric	1430	1305	933	1332	1049	675
Adipic	1431	1285	937	1300	1050	675

¹ Nesigur

b. Vibrațiile radicalului hidrocarbonat

În acizii alchil-carboxilici saturați, influența grupei carboxil se manifestă numai asupra vibrațiilor grupei CH_2 din poziția α ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$). Frecvențele caracteristice din restul catenei acizilor grași, care nu sînt influențate de lungimea catenei, sînt redată în tabela III. 165.

Tabela III.165

Modul de vibrație	Grupa	Frecvența cm^{-1}	Modul de vibrație	Grupa	Frecvența cm^{-1}
νCH asim	CH_3	2954	Deformație CH	CH_2	1460
νCH asim	CH_2	2926	Deformație CH	$\alpha\text{-CH}_2$	1410
νCH sim	CH_3	2872	Deformație CH_3 asim	CH_3	1372
νCH sim	CH_2	2853	γCH_2 la catene cu $n \geq 4$ grupe CH_2	CH_2	720

a. **Vibrații de valență CH.** În regiunea vibrațiilor de valență C—H, grupele CH_2 produc absorbții intense la 2926 (νCH_2 asim) și 2853 cm^{-1} (νCH_2 sim). Grupa CH_3 marginală provoacă două benzi mai puțin intense: la 2954 cm^{-1} (νCH_3 asim) și 2872 cm^{-1} (νCH_3 sim). Comportarea acestor benzi în catene de diferite mărimi este întru totul asemănătoare catenelor de n -alcani (v. acolo).

b. **Vibrații de deformație CH.** Cele patru moduri de deformație a grupelor CH_2 (v. alcani) dau loc la absorbții în regiunile stabilite la n -alcani [26]. În cele ce urmează se menționează doar unele particularități.

Vibrația de forfecare a grupelor CH_2 din catenă produce o absorbție normală între 1460 și 1470 cm^{-1} . Alături de această bandă se distinge, la 1405—1410 cm^{-1} , o bandă intensă atribuită vibrației de forfecare a grupei CH_2 adiacente grupei carboxil [26, 33]. Această absorbție dispăre la acizii α -substituiți [34, 35] sau α , β -nesaturați. La acizi saturați cu un număr mai mic de 14 atomi de carbon, absorbția de la 1410 cm^{-1} este mai intensă decît cea de la 1470 cm^{-1} ; aceasta din urmă devine mai intensă la catene mai lungi de 14 atomi [34].

Vibrația de legănare în plan a grupei CH_2 (γCH_2) în acizii grași cu catene liniare lungi produce o absorbție la 720 cm^{-1} . Ca și în alcanii normali cu catene lungi, în stare solidă, banda se scindează în două componente [26]. Intensitatea relativă a benzii crește cu numărul de grupe CH_2 din catenă. Coeficientul molar de extincție aparentă crește de la 37 unități în acidul miristic (C_{14}), cu cîte trei unități pentru fiecare grupă CH_2 , pînă la acidul heneicosanoic (C_{21}).

Banda prezintă dicroism, ca în cazul oricărei catene de n -alcan. În seria acizilor mono- și dicarboxilici cu 2—12 atomi de carbon, această absorbție apare între 720—810 cm^{-1} [24, 25, 36] (tabela III. 166).

c. **Caracterizarea termenilor individuali ai seriei.** Spectrele acizilor grași în soluție sau în stare lichidă sînt foarte asemănătoare între ele și nu aduc date suficiente pentru caracterizarea termenilor individuali. Anonimatul termenilor seriei omologe este caracteristic compușilor cu catene alcanice lungi (v. alcani); determinările se referă la un amestec de izomeri conformaționali.

Tabela III.166

Frecvențe γCH_2 în acizi carboxilici [40]

n	Acidul mono-carboxilic $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	Acidul dicarboxilic $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	n -Alcanul coresp. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	n	Acidul mono-carboxilic $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	Acidul dicarboxilic $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	n -Alcanul coresp. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
0	—	—	822	5	724	731	723
1	807	—	748	6	723	726	722
2	750	804	732	7	721	726	720
3	731	754	728	8	721	722	720
4	727	733	726	12	—	727 721 ¹	

¹ După [37].

La trecerea de la starea lichidă la starea cristalină au loc schimbări esențiale în spectrul infraroșu. S-a demonstrat, ca și la alcani, că în stare cristalină catena hidrocarbonată există într-o singură conformație *trans-zig-zag*. În aceste condiții, spectrele prezintă o serie de benzi caracteristice termenilor seriei omologe. La trecerea compușilor în stare lichidă, aceste benzi sînt înlocuite de benzi late, identice cu cele din spectrele determinate în soluție. Transformările din spectre la trecerea de la starea lichidă la starea cristalină sînt influențate în mare măsură de simetria formei pe care o impune celula elementară. În legătură cu aceasta, la interpretarea spectrelor de acizi trebuie să se țină seamă de eventualul polimorfism al acestora [38]. Fiecare modificare cristalină are un spectru deosebit [25, 26, 39]. În fig. III. 94 este redat spectrul acidului stearic, modificarea β , obținută în film prin topire și răcire, alături de spectrul formelor $\alpha + \beta$ obținute în ulei de parafină, cu acid stearic cristalizat din acetonă la 0°C [26].

În seria acizilor grași cu 2—12 atomi de carbon s-au observat aceleași fenomene. Se remarcă și în acest caz diferențe între termenii cu număr par și impar de atomi de carbon [25, 40].

În spectrele acizilor grași cristalizați, cu catene mai lungi de 12 atomi de carbon, s-a observat o progresie de benzi între 1180 și 1350 cm^{-1} , caracterizată prin uniformitatea distanțelor și a intensităților. (Benzile nu apar în soluție) [26]. Acidul lauric (C_{12}) prezintă trei benzi în acest interval: banda

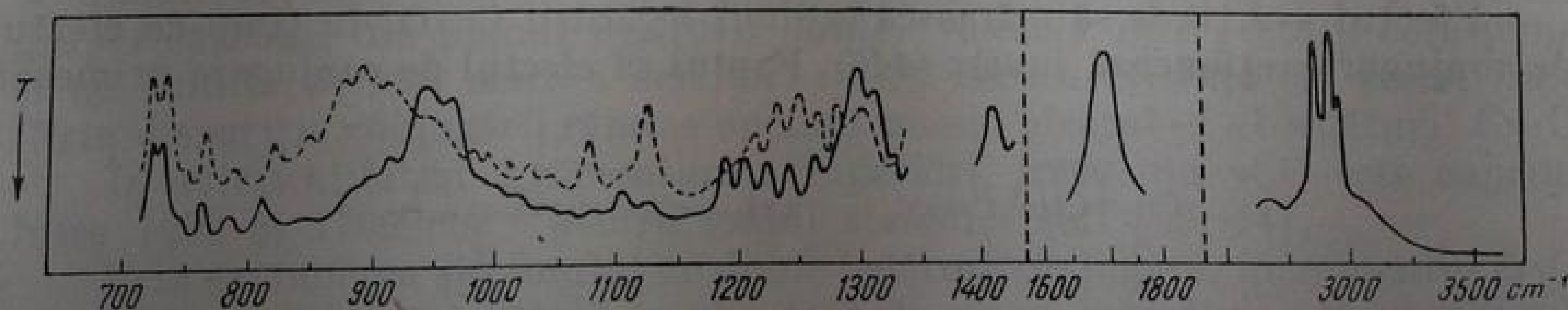


Fig. III. 94. Spectrul infraroșu al acidului stearic cristalizat:

linia continuă — modificarea β ; linia întreruptă — modificările α și β în amestec [26].

cu frecvența cea mai mică apare la 1195 cm^{-1} ; în acidul heneicosanoic (C_{21}) apar nouă benzi, prima fiind situată la 1184 cm^{-1} . Creșterea progresivă a benzilor la acizii saturați cu 12—21 atomi de carbon este reprezentată în diagrama din fig. III.17 [26]. Aspecte caracteristice s-au remarcat și la acizii inferiori [25].

La C_{16} — C_{21} se pare că numărul de benzi crește cu câte o unitate pentru fiecare grupă CH_2 . Deoarece regiunea de frecvență superioară se suprapune cu zona vibrațiilor de valență $C=O$ (absorbții foarte intense), limita progresiei nu este ușor de precizat. Atribuțiile sînt aceleași ca și la alcani, și anume: cuplaj între vibrațiile de torsionare (t) și de legănare (w) ale grupelor metilen adiacente. La substituția catenei, aspectul regulat al benzilor dispăre. În acidul elaidic cu configurație *trans*, cele două ramuri saturate ale catenei hidrocarbonate se comportă oarecum independent și spectrul se aseamănă cu al acidului lauric [26].

d. **Acizi ramificați în poziția α .** În acizii carboxilici saturați, ramificați în poziția α , nu apare frecvența intensă dela 1410 cm^{-1} , caracteristică grupei CH_2 adiacentă grupei carboxil. Se consideră caracteristică banda intensă de la 1235 cm^{-1} , care apare în acizii neramificați la 1282 cm^{-1} . În seria acizilor metil-hexanoici și metil-octanoici, ramificați în pozițiile 2, 3, 4 și 5, frecvența scade de la 1235 la 1210 cm^{-1} . Poziția acestei benzi a fost corelată cu poziția ramificării catenei [34].

B. ACIZII NESATURAȚI CU DUBLĂ LEGĂTURĂ

1. Acizi α,β -nesaturați

a. **Vibrația $\nu C=O$.** Frecvența medie a vibrației de valență a grupei $C=O$ din acizii α,β -nesaturați, $R-CH=CH-COOH$, este de 1690 cm^{-1} în dimer și 1718 cm^{-1} în monomer (în soluție diluată de CS_2 sau CCl_4) [19]. Acidul acrilic și metacrilic lichid absorb la 1705 , respectiv 1700 cm^{-1} [9], iar termenii următori, între 1690 și 1700 cm^{-1} .

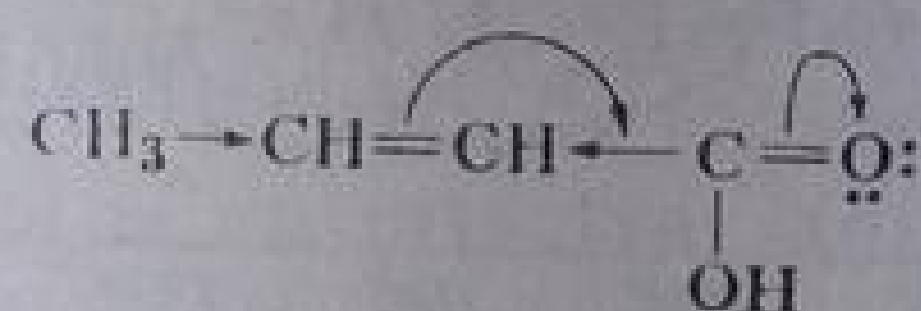
Scăderea frecvenței, față de acizii saturați corespunzători se datorește conjugării dublei legături cu grupa carboxil.

La acizii α,β -nesaturați, efectele electronice care acționează asupra constantei de forță a legăturii $C=O$ sînt, pe de o parte, efectul $-I$ al dublei legături, iar pe de altă parte, efectul de conjugare, antagonist efectului $-I$.

Efectul $-I$ tinde să mărească ordinul legăturii $C=O$, în timp ce efectul de conjugare acționează invers (446). Faptul că efectul de conjugare primează



(446)



(447)

rezultă și din valoarea mică a constantei de aciditate a acestor acizi [41] față de un efect $-I$ pur (v. „Acizi halogenați”). În acidul crotonic (447), efectul $+I$ al grupei metil accentuează efectul de conjugare micșorînd puțin mai mult ordinul legăturii $C=O$ a cărei frecvență scade corespunzător. În acidul *trans*-cinamic, conjugarea mai pronunțată scade frecvența la 1680 cm^{-1} [9] (tabela III.167).

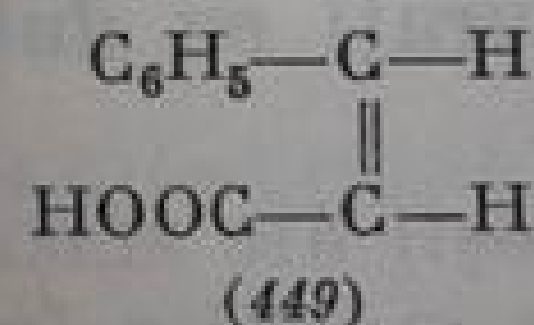
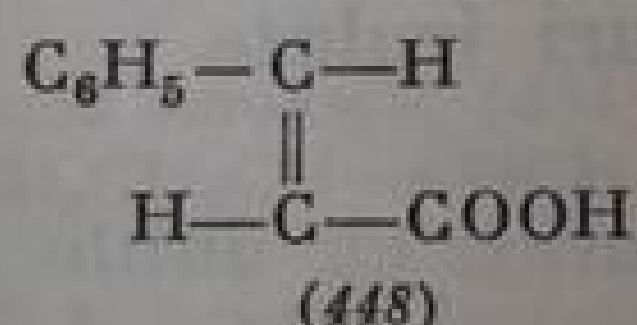
Tabela III.167

Frecvențe caracteristice (cm⁻¹) în acizi α,β-nesaturați

Acidul	νC=O (în CCl ₄)	νC=C (în CCl ₄)	Deform. CH în afara planului (în CS ₂)	
			trans	cis
CH ₂ =CH-COOH	1705 ¹			
CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	1700 ¹			
CH ₃ -CH=CH-COOH (<i>trans</i>)	1694	1651	970	
CH ₃ -CH=CH-COOH (<i>cis</i>)	1692	1639		818
CH ₃ -CH=CH-CH=CH-COOH (<i>trans</i>)	1702	1639, 1613	998	
CH ₃ -CH=CH-CH=CH-COOH (<i>cis-trans</i>)	1683	1627, 1601	990, 994	
CH ₃ -CH=CH-CH=CH-COOH (<i>trans-cis</i>)	1687	1636, 1600	996, 958	837
CH ₃ -CH=CH-CH=CH-COOH (<i>cis-cis</i>)	1691	1620, 1598		829
C ₆ H ₅ -CH=CH-COOH (<i>trans</i>)	1680 ²			
C ₆ H ₅ -CH=CH-COOH (<i>cis</i>)	1702, 1709 ³			
C ₁₅ H ₃₀ -CH=CH-COOH (<i>trans</i>)	1695 ⁴	1653	980	
C ₁₅ H ₃₀ -CH=CH-COOH (<i>cis</i>)		1645		825

¹ În stare lichidă [9].² 1699 cm⁻¹ [42]; 1713 în dioxan [9].³ După [42].⁴ După [43].

La izomerii *cis* și *trans* se observă unele mici diferențe de frecvență (tabela III.167) care sînt mai accentuate la acizii cinamici.



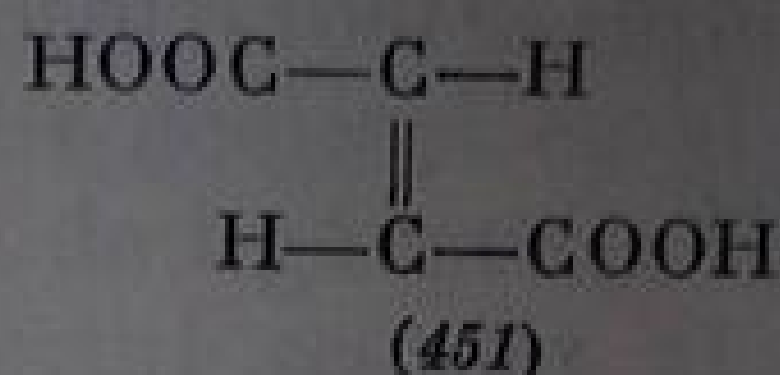
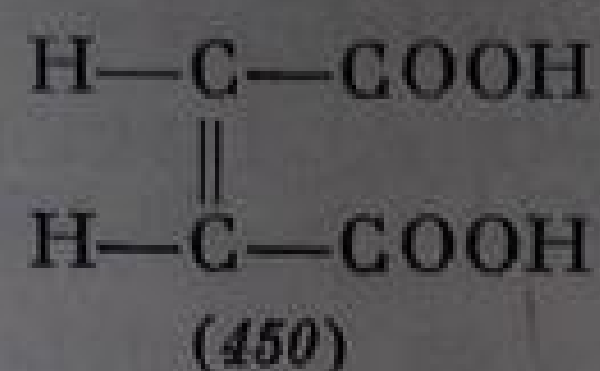
Formele *cis* (449) absorb la 1702, 1707 și 1709 cm⁻¹, iar formele *trans* (448) la 1699 cm⁻¹ [42]. Fenomenul poate fi atribuit, parțial, unui efect steric secundar [41] care duce la dispariția conjugării în izomerii *cis* prin devierea grupei carboxil din planul legăturii duble. Această interpretare corespunde și cu aciditatea mai mare a acizilor *cis*-α,β-nesaturați față de acizii *trans*. (Prin dispariția conjugării rămîne operant numai efectul -I al legăturii C=C).

În acizii alifatici α,β-nesaturați superiori, frecvența νCO este cuprinsă între 1692 și 1700 cm⁻¹ pentru ambii stereoizomeri [43, 44].

Prin extinderea sistemului de duble legături conjugate, incrementul ΔνCO pentru fiecare dublă legătură în plus față de prima este din ce în ce mai mic. Fenomenul este cu totul similar celui observat la compușii carbonilici α,β-nesaturați (v. aldehide polienice). În tabela III.167 s-au inclus și frecvențele νCO și νC=C ale cîtorva acizi alifatici α,β-nesaturați cu mai multe duble legături [45].

Acizii nesaturați dicarboxilici, în care cele două grupe carboxil sînt direct legate de dubla legătură, au de asemenea frecvențe νCO mai înalte

în formele *cis* decât în izomerii *trans*. Acidul maleic (450) absoarbe la 1705 cm^{-1} , iar acidul fumaric (451), la 1680 cm^{-1} [9].



În același sens variază și constanta de aciditate care este $9,5 \cdot 10^{-4}$ la 25°C la acidul fumaric și $142 \cdot 10^{-1}$, în aceleași condiții, la acidul maleic [46]. (Aceeși diferență de frecvențe apare atât la nitrili cât și la esterii acizilor dicarboxilici α, β -nesaturați).

b. Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$. În acizii α, β -nesaturați, frecvența și intensitatea benzii vibrației de valență $\text{C}=\text{C}$ servește la identificarea poziției și a configurației sterice a dublei legături față de grupa carboxil.

Acizii cu o dublă legătură în α, β prezintă o singură bandă $\nu\text{C}=\text{C}$ la $1630\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$. Numărul de benzi se mărește la compușii cu duble legături conjugate (tabela III.167). Stereoizomerii *trans* au frecvențe $\nu\text{C}=\text{C}$ mai înalte decât izomerii *cis* (cu $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$). Acest fapt a servit la atribuirea configurației sterice a multor acizi α, β -nesaturați [43, 45] (tabela III.167).

c. Vibrația de deformare CH. Frecvența vibrației de deformare CH în afara planului, caracteristică alchenelor, este, în stereoizomerii *trans*, de $970\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ și aproximativ 820 cm^{-1} în izomerii *cis* [45]. Astfel în acidul *trans*-2-octadecenoic, banda vibrației de deformare în afara planului a legăturii CH apare la 980 cm^{-1} în stare solidă și la 860 cm^{-1} în stare lichidă; stereoizomerul *cis* are o absorbție la 825 cm^{-1} [43].

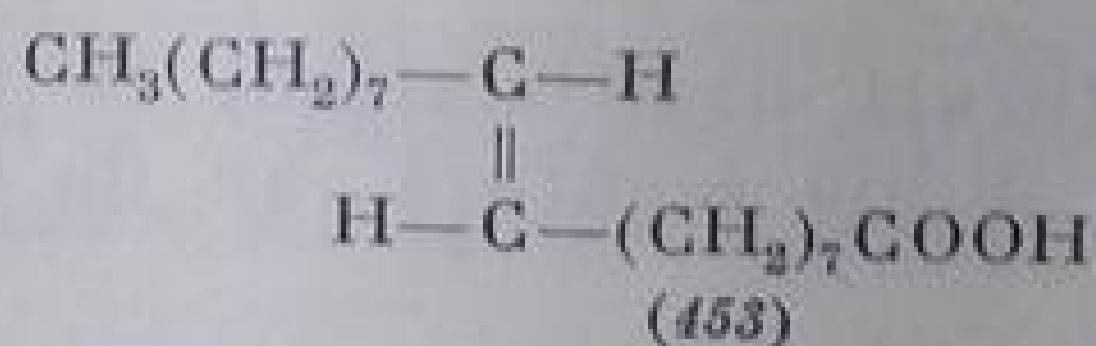
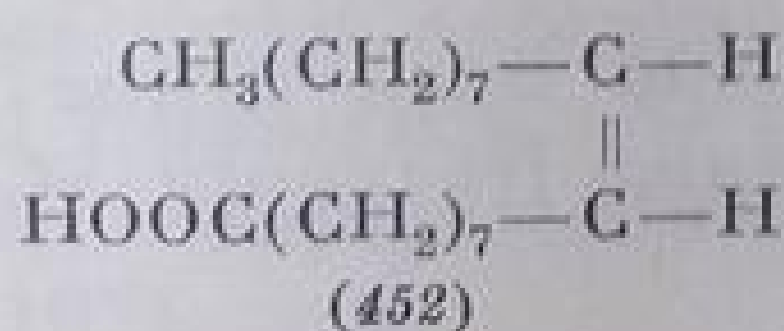
2. Acizii nesaturați cu duble legături izolate

Spectrele infraroșii ale acizilor nesaturați cu duble legături izolate prezintă caracteristicile grupelor funcționale respective. În cele ce urmează se vor trata numai unele probleme în legătură cu acizii din grăsimi, având în vedere marele interes practic pe care îl prezintă.

Frecvențele legăturilor *grupei carboxil* nu diferă esențial de ale acizilor alchil-carboxilici saturați și au fost discutate la capitolul respectiv ($\nu\text{CO} = 1710 \pm 10\text{ cm}^{-1}$).

În acizii nesaturați cu duble legături izolate, *radicalul hidrocarbonat* are frecvențele caracteristice ale grupelor $\text{C}=\text{C}$, CH_2 , CH_3 și $\text{CH}_2\text{--COOH}$.

a. Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$. În *cis*-alchene, această vibrație produce o absorbție slabă la 1660 cm^{-1} ; în stereoizomerii *trans*, banda este extrem de slabă sau nu apare deloc. În cei doi acizi stereoizomeri cu 18 atomi de carbon și o dublă legătură la mijlocul catenei, numai stereoizomerul *cis*, acidul oleic (452), prezintă absorbția $\nu\text{C}=\text{C}$. La stereoizomerul *trans*, acidul elaidic (453), nu se observă o absorbție în această regiune.



Prin compararea spectrelor de acizi din seria C_{18} cu una, două și trei duble legături (elaidic, oleic, linolic și linolenic) (fig. III. 95) se constată o intensificare a benzii o dată cu mărirea numărului de duble legături. Poziția și intensitatea benzii demonstrează configurațiile: *cis* pentru acidul oleic (452), *cis-cis*, pentru acidul linolic (454) și *cis-cis-cis*, pentru acidul linolenic (455) [43, 47].

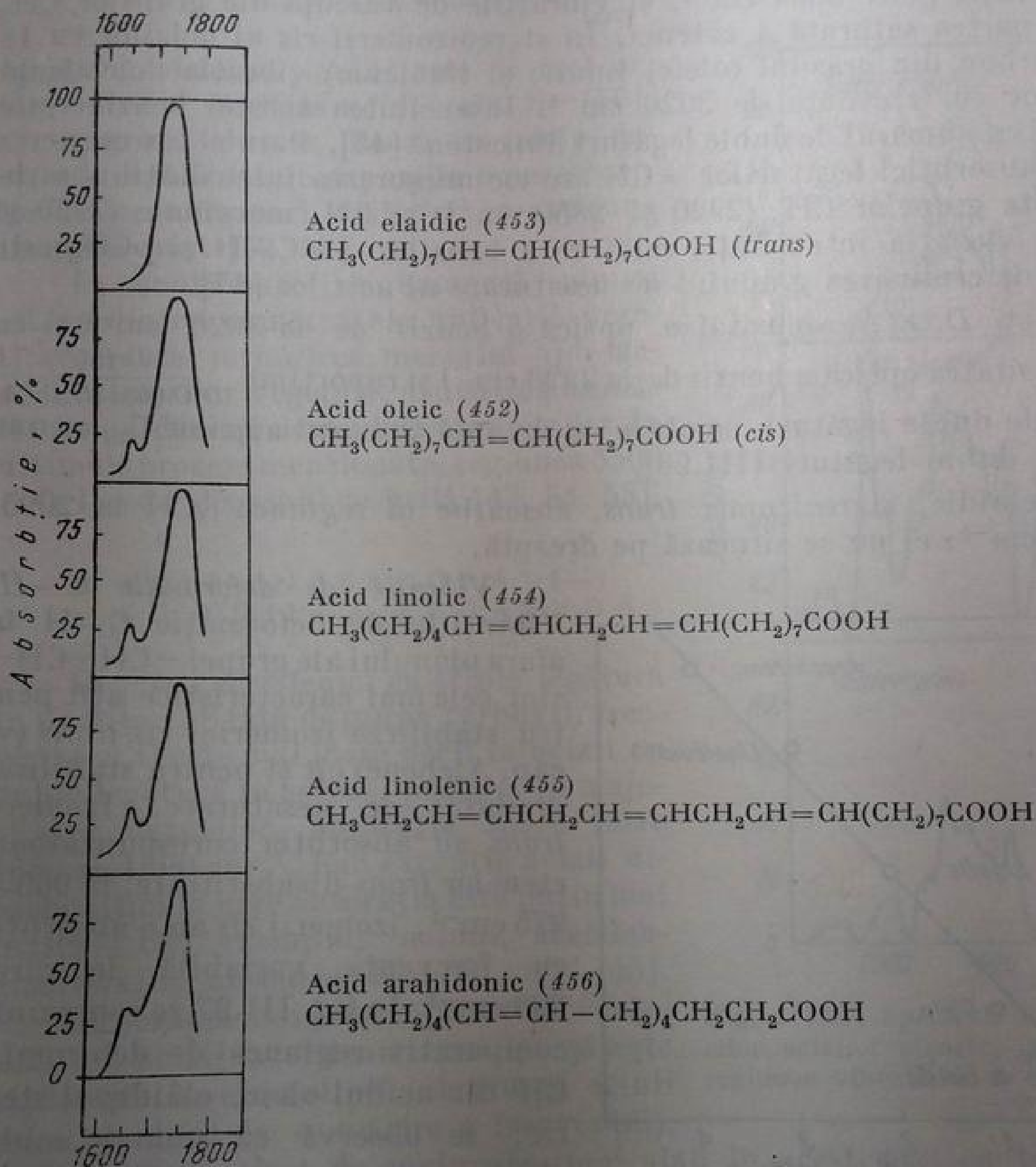


Fig. III.95. Aspectul benzii $\nu\text{C}=\text{C}$ în acizi grași nesaturați [43].

Această absorbție nu este însă adecvată pentru lucrări analitice din cauza suprapunerii cu absorbția foarte intensă a legăturii $\text{C}=\text{O}$. Pentru identificarea izomeriei *cis-trans* este mai indicată banda vibrației de deformare CH , în afara planului, din regiunea 960 cm^{-1} .

b. **Vibrații CH.** Pentru determinarea caracterului nesaturat sînt caracteristice atît vibrațiile de valență cît și vibrațiile de deformare. Benzile νCH

saturat și nesaturat pot servi la determinarea numărului de duble legături, deci a gradului de nesaturare; benzile de deformare folosesc, în afară de identificare, la stabilirea izomeriei sterice *cis-trans*.

Vibrații de valență. În regiunea vibrațiilor de valență νCH , acizii nesaturați se caracterizează prin vibrațiile legăturii $=\text{C}-\text{H}$ alchenic, care produc absorbții peste 3000 cm^{-1} , și vibrațiile de valență ale grupelor CH_2 și CH_3 din partea saturată a catenei. În stereoizomerii *cis* ai acizilor cu 18 atomi de carbon din grăsimi (oleic, linolic și linolenic) vibrația de valență $=\text{CH}$ are loc cu frecvența de 3020 cm^{-1} . Intensitatea acestei benzi crește proporțional cu numărul de duble legături din catenă [43]. Paralel cu creșterea intensității absorbției legăturilor $=\text{CH}$ are loc micșorarea intensității absorbțiilor datorite grupelor CH_2 (2920 și 2850 cm^{-1}) și CH_3 marginale (2920 și 2870 cm^{-1}). Variația intensității relative a benzilor $\nu=\text{C}-\text{H}$ și νCH_2 este utilizată la determinarea gradului de nesaturare al acizilor [43].

Notînd cu $D.O.(A)$ densitatea optică a benzii de la 3020 cm^{-1} și cu $D.O.(B)$ densitatea optică a benzii de la 2920 cm^{-1} și raportînd $\frac{D.O.(B)}{D.O.(B)-D.O.(A)}$ la numărul de duble legături, se obține o dreaptă în cazul acizilor C_{18} cu una pînă la trei duble legături (III.96).

Acidul elaidic, stereoizomer *trans*, absoarbe în regiunea νCH la 2995 , 3015 și 3030 cm^{-1} ; el nu se situează pe dreaptă.

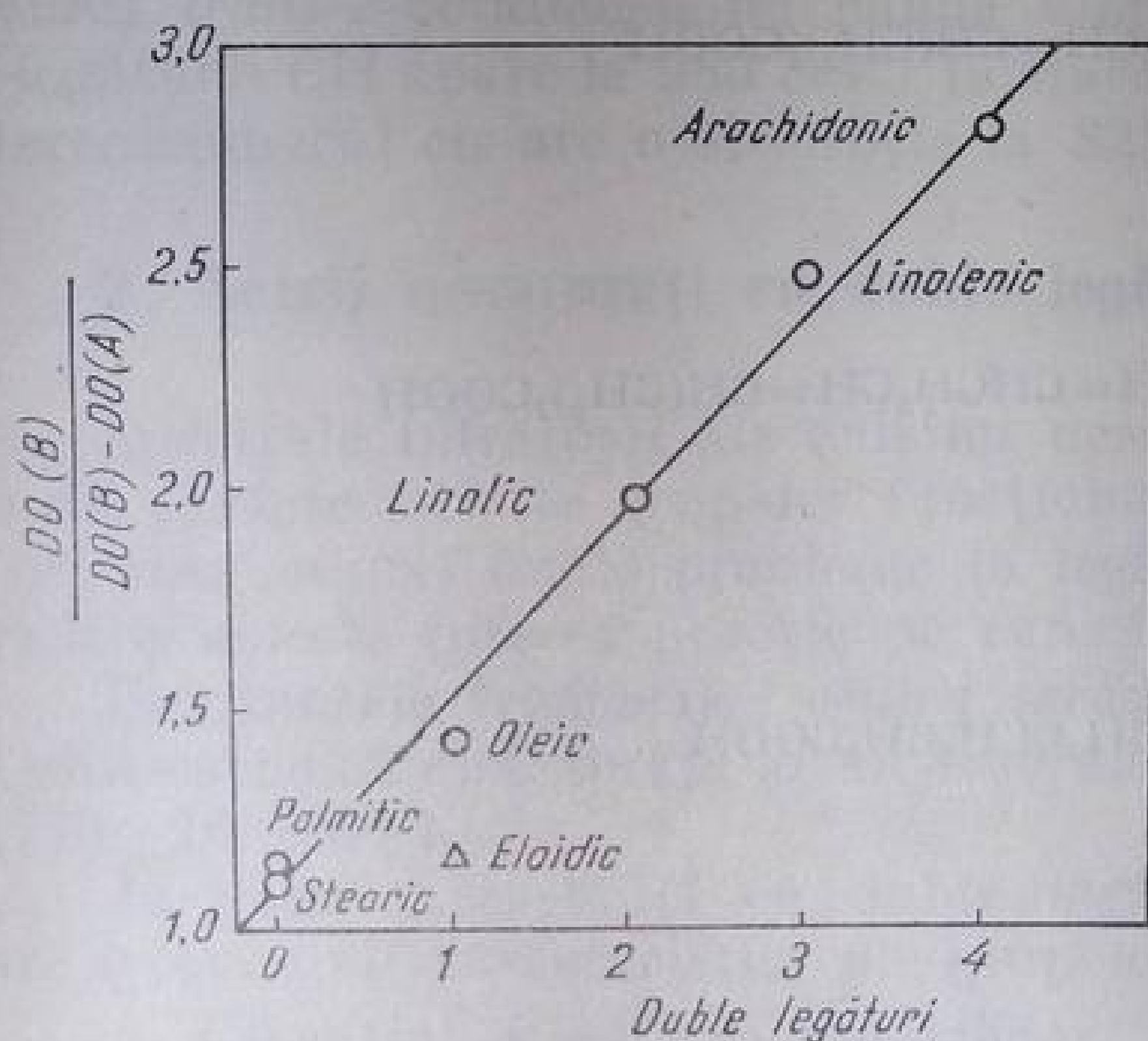


Fig. III.96. Variația densității optice în raport cu numărul de duble legături din acizii grași nesaturați [43].

este mai precisă decât metodele chimice curențe [47]. Metoda are aplicații numeroase la stabilirea izomeriei geometrice din acizii C_{18} cu mai multe duble legături din grăsimi [47, 48—51]. În acizii linolici stereoizomeri, izomerul *trans-trans* are o absorbție la 988 cm^{-1} ; stereoizomerul *cis-trans* prezintă două

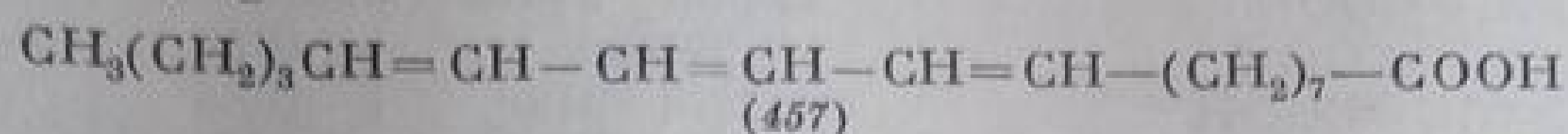
Vibrații de deformare C—H.

Vibrațiile de deformare C—H în afara planului ale grupei $-\text{CH}=\text{CH}-$ sînt cele mai caracteristice atît pentru stabilirea izomeriei *cis-trans* (v. cap. Alchene) cît și pentru stabilirea gradului de nesaturare. Izomerii *trans* au absorbția corespunzătoare etenelor *trans*-disubstituite, la $965-975\text{ cm}^{-1}$; izomerii *cis* au o absorbție cu frecvența variabilă la circa 690 cm^{-1} . În fig. III.97 se reprezintă comparativ regiunea de deformare CH din acidul oleic, elaidic și stearic; se observă că numai acidul elaidic (*trans*) are o absorbție la 960 cm^{-1} .

Utilizarea benzii *trans* δCH în scop analitic pentru determinarea numărului de duble legături *trans*

benzi: una intensă la 982 cm^{-1} și alta medie la 950 cm^{-1} ; stereoizomerul *cis-cis* are o absorbție foarte slabă la 913 cm^{-1} [51].

La acidul α -eleostearic (9-*cis*-11-*trans*-13-*trans*-octadecatrienoic) (457) cu duble legături conjugate:



banda de deformare CH este de trei ori mai intensă decât la acidul elaidic [50]. Cu ajutorul acestor benzi se poate determina cantitativ compoziția amestecurilor de stereoizomeri, utilizând ca etaloane izomerii puri [52, 53].

În continuare se enumeră numai câteva dintre numeroasele aplicații practice curente: urmărirea mersului hidrogenării uleiurilor vegetale, urmărirea oxidării, autoxidării și siccativizării grăsimilor. În ultimele procese menționate, regiunea 3500 cm^{-1} (νOH) este deosebit de utilă [47, 54, 55].

C. ACIZI NESATURĂȚI CU TRIPLĂ LEGĂTURĂ

În acizii acetilenici cu triplă legătură în poziția α , β față de grupa carboxil, frecvența νCO este mai joasă decât în acizii cu dublă legătură în aceeași poziție. În majoritatea cazurilor, absorbția apare între 1680 și 1690 cm^{-1} . Fac excepție acizii dicarboxilici la care absorbția este puțin mai înaltă. De exemplu, acidul acetilen-dicarboxilic absoarbe la 1700 cm^{-1} [45].

Micșorarea mai pronunțată a frecvenței νCO în acizii acetilenici nu își găsește explicație în efectul $-I$ al grupei etinil (care ar duce la o mărire a frecvenței), nici printr-un efect de conjugare, mai slab în acest caz; ea trebuie pusă în legătură cu caracterul s mai pronunțat al legăturii $\equiv\text{C}-\text{COOH}$, determinat de hibridizarea sp a atomului de carbon acetilenic.

Extinderea sistemului de triple legături conjugate nu provoacă o scădere progresivă a frecvenței (tabela III.168). Dacă tripla legătură este izolată de grupa carboxil, frecvența νCO revine la valoarea din compuși saturați.

Vibrații $\nu\text{C}\equiv\text{C}$. Conjugarea provoacă o intensificare a benzii $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, ca și în cazul hidrocarburilor acetilenice (v. acolo) [45]. Benzile apar la $2235-2260\text{ cm}^{-1}$ la compuși cu o singură triplă legătură și la $2200-2270\text{ cm}^{-1}$ la poliacetilene cu două sau trei triple legături. În acidul acetilen-dicarboxilic, centrosimetric, absorbția $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ nu apare.

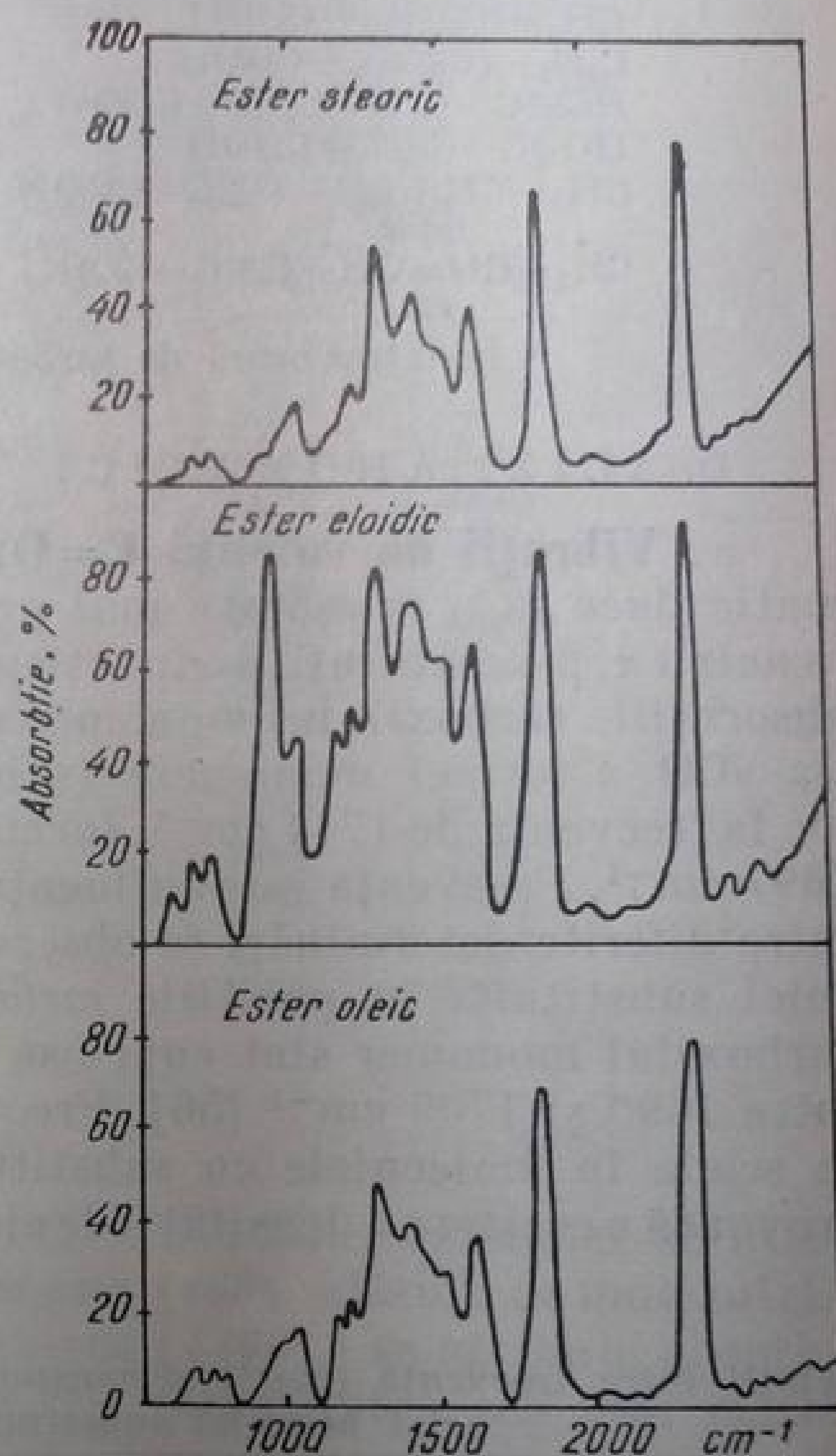


Fig. III.97. Spectrele infraroșii ale esterilor acizilor stearic, elaidic și oleic în regiunea vibrațiilor de deformare C—H.

Tabela III. 168

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în acizi cu triplă legătură ¹ [45]			
Acidul	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{C}$
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	2246 m 2140 s	1684	—
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	2258 m	1690	—
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{COOH}$	2270 i 2180	1688	—
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{COOH}$	2210 i 2135	1694	—
$\text{C}_2\text{H}_5-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{COOH}$	2200 i 2130	1684	—
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	2248 2215	1693	—
$\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	— —	1700	—
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ <i>trans</i>	2224 s 2190 i	1667	1618 s
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ <i>cis</i>	2219 m	1692	1615

¹ În tetraclorură de carbon.

D. ACIZI AROMATICI

a. **Vibrații de valență $\text{C}=\text{O}$.** Conjugarea grupei carboxil cu inelul aromatic duce la o micșorare mai pronunțată a frecvențelor νCO și νOH decât la acizii α, β -nesaturați. În funcție de condițiile experimentale se pot determina absorbțiile carboxilului monomer sau dimer [9, 56]. În acidul benzoic, absorbția νCO a formei monomere (soluție diluată în tetraclorura de carbon) are loc la frecvența de 1744 cm^{-1} ; forma dimerizată absoarbe în aceleași condiții la 1697 cm^{-1} . Frecvența este influențată de caracterul dizolvantului și, de aceea, între diferite determinări se observă mici diferențe. În general, în acizii benzoici substituiți în pozițiile *meta* și *para*, frecvențele vibrației $\nu\text{C}=\text{O}$ din carboxilul monomer sînt cuprinse între 1737 și 1752 cm^{-1} , iar ale dimerului, între 1690 și 1709 cm^{-1} [56]. Frecvența variază și cu natura substituentului; ea scade în moleculele cu substituenți donori, care prin efect $+E$ puternic provoacă o creștere a densității de electroni la atomul de carbon al grupei COOH ;

Tabela III.169

Relații între frecvență (cm^{-1}) și constanta σ -Hammett în acizi benzoici substituiți

Substituentul	$\nu\text{C}=\text{O}$		σ -Hammett
	Monomer în CH_3OH	Dimer în CCl_4	
<i>p</i> - NH_2	1690	—	-0,660
<i>p</i> - OCH_3	1695	1691	-0,268
<i>p</i> - CH_3	1700	1693	-0,170
H	1705	1696	0,0
<i>p</i> -Br	1710	1698	+0,232
<i>p</i> -Cl	1713	1699	+0,227
<i>m</i> -Cl	1715	1701	+0,373
<i>m</i> - NO_2	1723	1705	+0,710
<i>p</i> - NO_2	1720	1707	+0,778

în cazul substituenților care provoacă micșorarea densității de electroni la același atom (efect $-I$ și $-E$), frecvența crește. Între frecvența vibrației νCO (și νOH) din carboxilul monomer sau dimer și efectul substituenților, exprimat cantitativ prin valori σ -Hammett [57, 58], există un paralelism care a fost demonstrat la un număr mare de acizi aromatici substituiți. Astfel,

în acizii benzoici substituiți în poziția *para* cu grupe caracterizate prin valori σ -Hammett negative (NR_2 , OCH_3 , CH_3), frecvența cea mai joasă se întâlnește la compuși care au constanta σ -Hammett negativă cea mai mare (NH_2); la valori σ -pozitive crescînde, frecvența crește proporțional (tabela III. 169) [59].

Același paralelism a fost stabilit și între frecvența νOH și constanta de disociere a acidului monomer [2].

Compușii substituiți în pozițiile *orto* prezintă unele particularități datorite interacțiunilor care pot avea loc între cei doi substituenți învecinați. Acidul *o*-toluic, *o*-nitro-benzoic și *o*-acetoxi-benzoic au o singură absorbție νCO . Acizii *o*-metoxi- și *o*-halogeno-benzoici au două absorbții pentru carboxilul monomer; în dimer nu se distinge decât un singur maxim (tabela III. 170).

Tabela III.170

Freevențe caracteristice (cm^{-1}) în acizi benzoici substituiți [56]

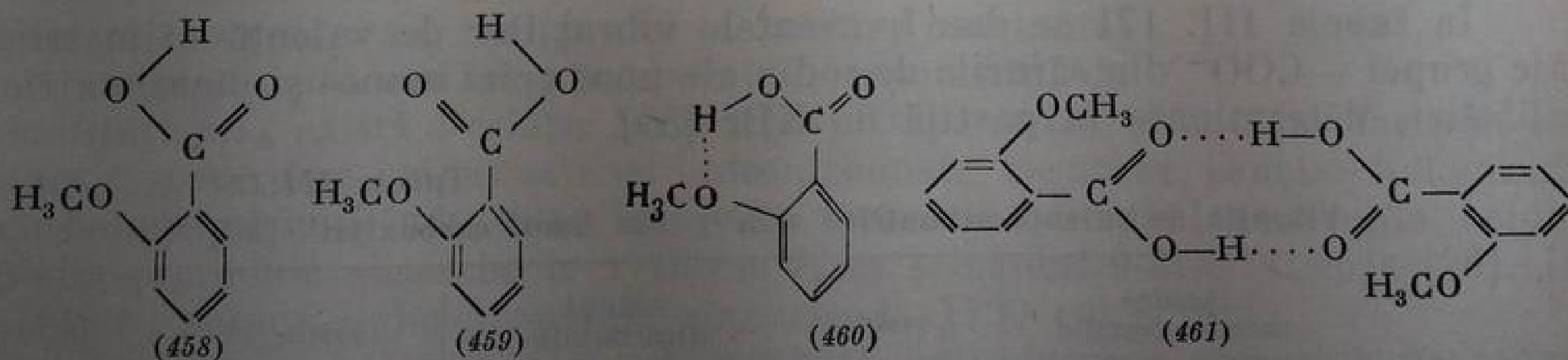
Substituentul		Monomer ¹	Dimer ¹	
		νCO	νCO	νOH
<i>meta</i>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1740	1693	3541
	OCH_3	1741	1698	3539
	CH_3	1742	1698	3540
	—	1744	1697	3540
	Hlg (medie)	1748	1703	3535
	NO_2	1752	1709	3530
<i>para</i>	OCH_3	1737	1691	3542
	CH_3	1740	1697	3541
	Hlg (medie)	1745	1698	3538
	NO_2	1752	1707	3529
<i>orto</i>	OCH_3	1751, 1760 ²	1702 ³	3365
	CH_3	1742	1696	3538
	Hlg (medie)	1756, 1738	1708	3527
	NO_2	1760	1715	3520
	OCOCH_3	1747	1702	3532

¹ Soluție CCl_4 .

² Umăr.

³ Absorbție foarte slabă.

În acidul *o*-metoxi-benzoic dublarea benzilor acidului monomer se atribuie prezenței unei forme asociate intramolecular (460), alături de moleculele cu carboxil neasociat (458) sau (459). Conformației (460) i se atribuie absorbția cu frecvență mai joasă (1751 cm^{-1}); ea are intensitatea cea mai mare. Forma (459) sau (458) produce o absorbție slabă care apare ca un umăr la



1760 cm^{-1} . Dimerul cu structura (461) absoarbe la 1702 cm^{-1} . Această interpretare, bazată pe variația intensităților în funcție de dizolvant, cum și pe analogia cu alte cazuri de *orto*-efect, este preferată interpretării care se bazează pe un fenomen de rezonanță Fermi (prin analogie cu unele cetone) [60, 61].

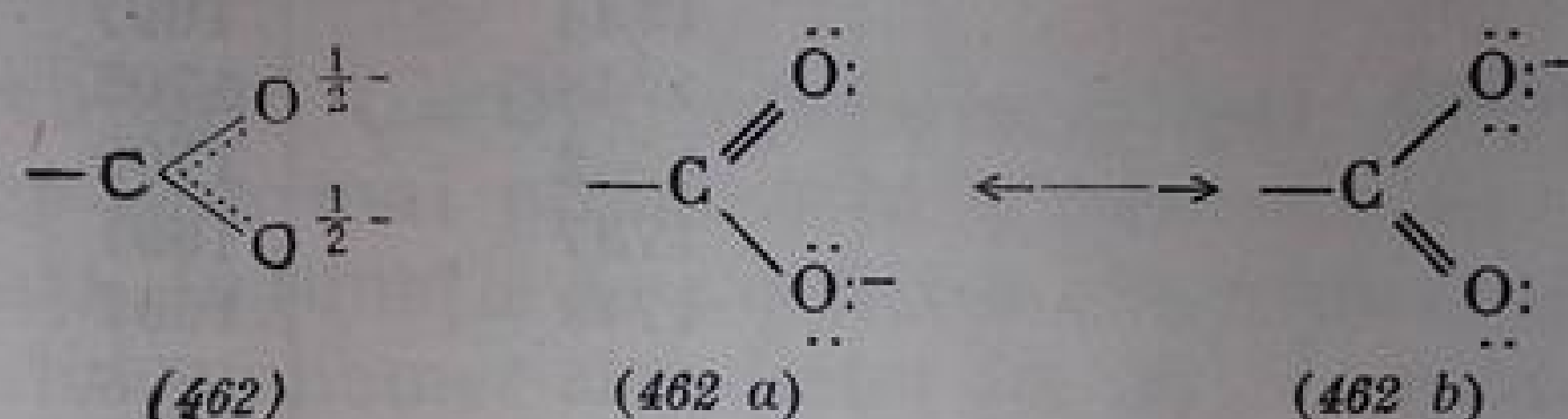
b. Alte frecvențe caracteristice ale grupei carboxil. În acizii benzoici substituiți sînt caracteristice absorbțiile de la $1410\text{—}1435 \text{ cm}^{-1}$ și $915\text{—}935$

cm^{-1} , atribuite cuplajului vibrației de deformare a grupei OH cu vibrația de valență $\text{C}=\text{O}$. În acidul benzoic, aceste vibrații produc absorbțiile de la 1420 și 935 cm^{-1} . În afară de acestea, o absorbție în regiunea $1280\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ (în acidul benzoic, 1287 cm^{-1}) este considerată drept caracteristică a formelor dimere [9, 28, 32].

Acizii naftalin-carboxilici absorb la 1418 și 893 cm^{-1} (izomerul α) și 1427 și 943 cm^{-1} (izomerul β) [9, 32].

E. IONUL CARBOXILAT

Conjugarea izovalentă (462 a, 462 b) din ionul carboxilat duce la o repartiție uniformă a electronilor între cei trei atomi (462); ordinul celor două legături se egalizează, fapt care rezultă și din valoarea distanțelor interatomice egale ($1,27 \text{ \AA}$) care este intermediară între lungimea unei legături simple $\text{C}-\text{O}$ și a unei legături duble $\text{C}=\text{O}$. Frecvențele de vibrație



ale acestor legături vor avea prin urmare valori intermediare între $\nu\text{C}=\text{O}$ și $\nu\text{C}-\text{O}$. Grupa $-\text{COO}^-$, ionul carboxilat, are o vibrație de valență asimetrică, a cărei frecvență este cuprinsă între 1550 și 1610 cm^{-1} și o vibrație de valență simetrică, cu frecvențe între 1300 și 1400 cm^{-1} ; identificarea vibrației simetrice este mai dificilă din cauza numărului mare de benzi de altă proveniență care apar în această regiune [63].

La transformarea acizilor carboxilici în săruri alcaline, cele patru benzi ale grupei carboxil dispar fiind înlocuite de cele două benzi ale grupei $-\text{COO}^-$. Intensitatea benzii vibrației asimetrice este de aproximativ trei ori mai mare decât în cazul acizilor liberi, datorită caracterului mai polar al acestei grupe [30]. Transformarea acizilor în săruri prezintă avantaj din punct de vedere practic, deoarece permite, între altele, identificarea mai clară a vibrațiilor CH acoperite în cazul acizilor dimeri.

În tabela III. 171 se dau frecvențele vibrațiilor de valență asimetrică ale grupei $-\text{COO}^-$ din sărurile de sodiu ale unor acizi mono- și dicarboxilici alifatici, determinate în pastilă de KBr [30].

Tabela III.171

Vibrația de valență asimetrică (cm^{-1}) din ionul carboxilat¹ [30]

Acidul monocarboxilic	vasim	Acidul dicarboxilic	vasim
Acetic	1578	Oxalic	1616
Propionic	1571	Malonic	1595
Butiric	1565	Succinic	1575
Valerianic	1569	Glutaric	1577
		Adipic	1576
		Pimelic	1580

¹ În KBr

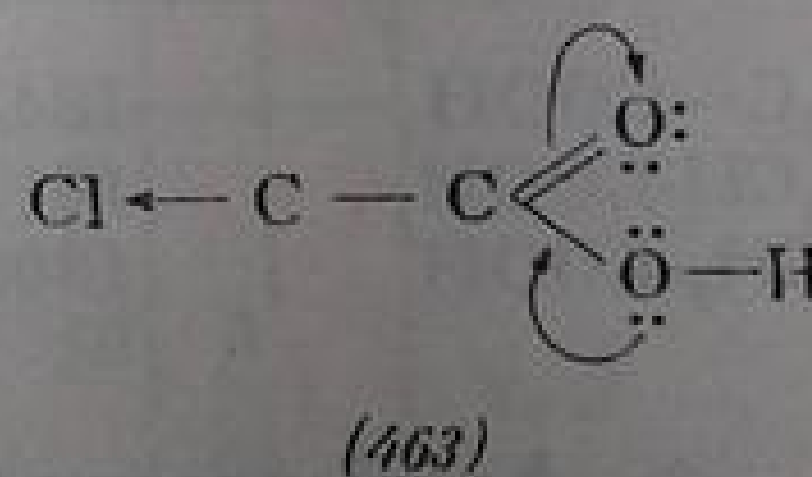
Vibrația simetrică, la aproximativ 1400 cm^{-1} , nu este caracteristică; natura radicalului hidrocarbonat mărește sau micșorează frecvența acestei vibrații prin efectul inductiv sau de conjugare. Benzoatul de sodiu prezintă absorbțiile ionului carboxilat la 1549 și 1415 cm^{-1} [64]; alături de acestea apar numai absorbțiile caracteristice inelului benzenic monosubstituit (3060 , 1599 , 714 și 673 cm^{-1}) (v. acolo). În benzoații substituiți în nucleu, frecvența variază cu natura substituentului; există și aici un paralelism între frecvență și constanta σ -Hammett. Schimbarea cationului provoacă modificări mici de frecvență. În legătură cu aceasta s-a arătat că există o relație liniară între frecvența asimetrică a ionului carboxilat și electronegativitatea elementului mono- sau bivalent din cation [65—67].

Apariția sau dispariția benzii —COOH , —COOD și —COO^- s-a demonstrat prin tratarea sării de sodiu a unui acid (de ex. acetic) [68] cu HCl , respectiv DCl și apoi cu NaOH , respectiv NaOD . În acetatul de sodiu în soluție apoasă apar benzile COO^- la 1560 și 1410 cm^{-1} . Prin adăugarea de DCl , aceste benzi dispar și apare absorbția $\nu\text{C=O}$ la 1730 cm^{-1} ; la retratare cu NaOD reappare banda ionului COO^- . Deplasarea frecvenței $\nu\text{C=O}$ la trecerea în ion este caracteristică pentru acizi și servește curent în scop analitic.

F. COMBINAȚII CU ALTE FUNCȚIUNI ALĂTURI DE CARBOXIL

1. Acizi halogenați

a. Acizi alifatici. 1. *Vibrația νCO .* Frecvența grupei C=O din acizii halogenați depinde de poziția pe care o ocupă atomul de halogen față de grupa COOH . În compușii α -halogenați, frecvența νCO este mai mare decât în acizii nesubstituiți corespunzători. Această creștere se atribuie efectului $-I$ al atomului de halogen electronegativ care provoacă o deplasare de electroni în sensul formulei (463). În structuri de acest fel, ordinul (și frecvența) legăturii C=O se mărește; în urma aceluiași efect, tăria legăturii O—H se micșorează și frecvența νOH scade. Micșorarea frecvenței are loc paralel cu mărirea constantei de aciditate: între diferența $\Delta\nu\text{OH}$ și exponentul de aciditate pK_a există o relație liniară [69]. După cum se știe, tăria efectului inductiv scade de-a lungul catenei hidrocarbonate. De aceea, la acizii halogenați cu halogenul mai îndepărtat frecvența revine la normal. De exemplu, acidul β -clor-propionic absoarbe la 1710 cm^{-1} , ca și acidul 9-brom-stearic [26]. În schimb, acidul α -clor-propionic absoarbe la 1730 cm^{-1} [9].



În seria acizilor acetici α -halogenați, introducerea succesivă de atomi de halogen provoacă o creștere progresivă a frecvenței pentru fiecare atom de halogen introdus; efectul este cumulativ [69—71] (tabela III. 172). În același sens crește și aciditatea.

În același mod au loc variații de frecvență și în stare de vapori (carboxil monomer). Acidul monoclor-acetic absoarbe la 1794 cm^{-1} , la o frecvență cu circa 10 cm^{-1} mai înaltă decât acidul acetic (1785 cm^{-1}).

Deplasarea cea mai mare se înregistrează la acizii fluorurați (cu atomul de halogen cel mai electronegativ): acidul trifluor-acetic absoarbe la 1843 cm^{-1} în fază de vapori (monomer), la 1781 cm^{-1} în soluție sau vapori reci și la 1776 cm^{-1} în stare lichidă (tabela III. 173) [71].

Tabela III.172

Freevențe νCO (cm^{-1}) în acizii α -halogeno-acetici [69]

Acidul	νCO (în CCl_4)	Constanta de disociere $\cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	1721	1,86
$\text{JCH}_2\text{—COOH}$	1721	74
$\text{BrCH}_2\text{—COOH}$	1730	138
$\text{ClCH}_2\text{—COOH}$	1736	155
$\text{Cl}_2\text{CH—COOH}$	1751	5000
$\text{Cl}_3\text{C—COOH}$	1764	130 000
$\text{F}_3\text{C—COOH}$	1776	—

Coexistența izomerilor conformaționali este pusă în evidență prin creșterea numărului de benzi. Astfel, la acidul fluor-acetic monomer, benzile de la 1806 și 1783 cm^{-1} au fost atribuite izomerilor *anti* (*trans*) și *sin* intercalat [72, 73].

2. *Vibrații νOH* . În acidul monomer apar, între circa 3500 și 3600 cm^{-1} , absorbțiile vibrațiilor νOH (tabela III. 173).

La acidul $\text{F}_3\text{C—COOH}$ (vapori calzi) absorbția νOH liber are loc la 3587 cm^{-1} [72, 74]; în soluție diluată de tetraclorură de carbon, frecvența scade la 3498 cm^{-1} [75]. În stare lichidă apare o bandă foarte largă, între 3100 și 3300 cm^{-1} . În general,

frecvența νOH din acizii halogenați este mai joasă decât în acizii saturați corespunzători. De exemplu, acidul triclor-acetic absoarbe la 3504 cm^{-1} , iar acidul acetic, la 3533 cm^{-1} .

Tabela III.173

Freevențe νCO și νOH (cm^{-1}) în acizi acetici fluorurați [71]

Acidul fluor-acetic	Monomer			Dimer			
	$\nu\text{C=O}$	νOH		$\nu\text{C=O}$		νOH	
	Vapori calzi	Soluție	Vapori calzi	Soluție	Lichid	Lichid	Vapori
$\text{F}_3\text{C—COOH}$	1843	3498	3587	1781	1776	3280	3141—3150
$\text{F}_2\text{CH—COOH}$	1815	3520	3587	1751	1739	3240	3100—3180
$\text{FCH}_2\text{—COOH}$	1806	3520	3587	1737	1729	3310	3120—3140

b. **Acizi aromatici.** Acizii *meta*-halogeno-benzoici au frecvența νCO puțin mai mare decât acidul benzoic. La izomerii *para*, efectul $-I$ și $+E$ se compensează și frecvența revine la valoarea normală (tabela III. 174).

În acizii *orto*-halogeno-benzoici se observă o dedublare a benzii νCO (monomer); prima componentă a dubletului are frecvența puțin mai joasă decât cea din acidul benzoic, iar componenta a doua are o frecvență considerabil mai mare. Distanța între componente este constantă (circa 17 cm^{-1}) la toți acizii *o*-halogenați; intensitatea relativă a celor două benzi se modifică însă în funcție de natura atomului de halogen [56]. În tabela III. 175 se arată frecvențele și coeficienții de extincție aparentă ($\epsilon^{(a)}$) ai absorbțiilor νCO în acizii *o*-F, Cl, Br- și J-benzoici în soluție de CCl_4 (0,0015 m).

Aspectul benzilor se poate observa în fig. III. 98.

Tabela III.174

Freevențe ν_{CO} și ν_{OH} (cm^{-1}) în acizi halogeno-benzoici¹ [56]

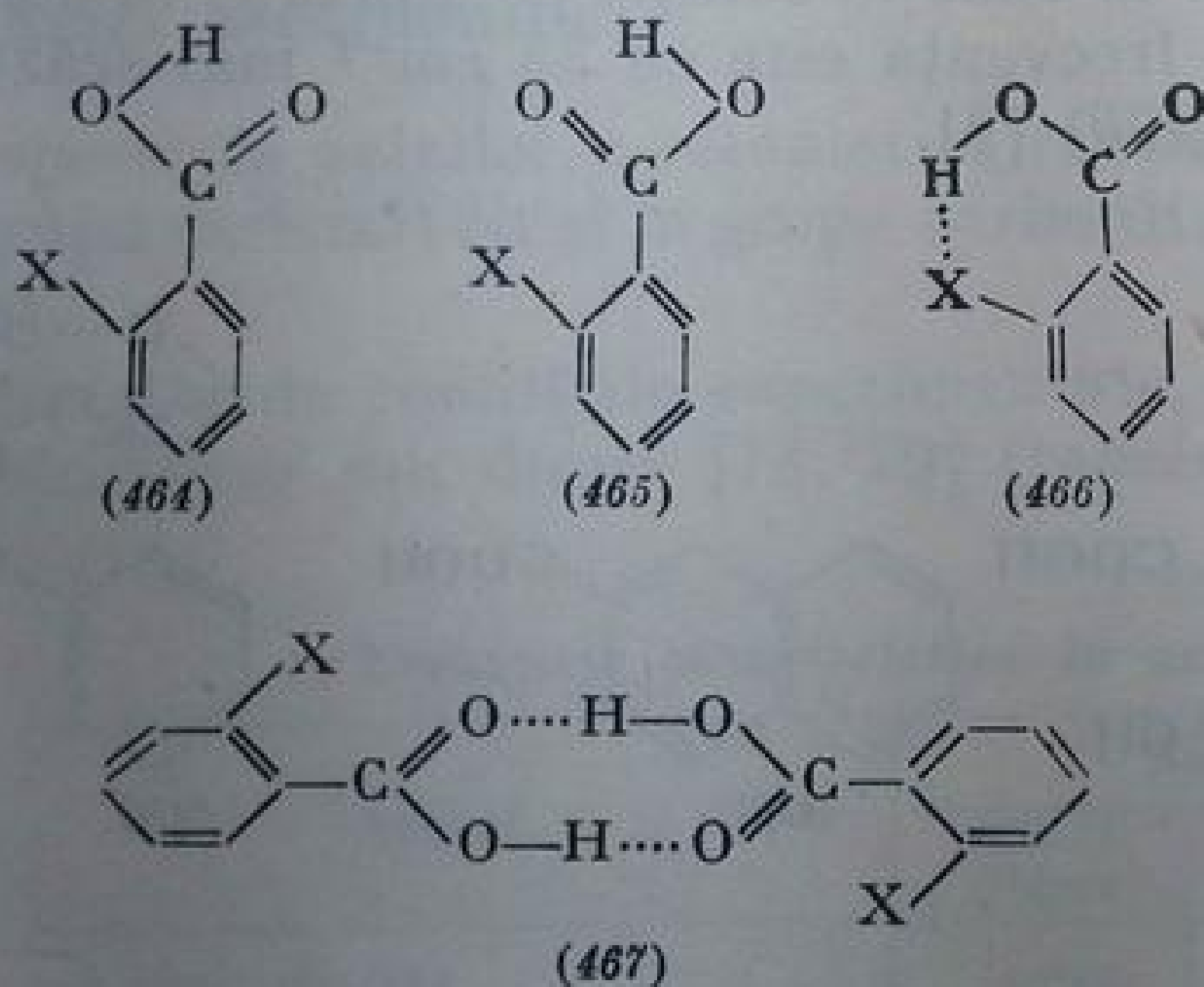
Halogen în poziția		Monomer ²		Dimer ³	
		ν_{CO}		ν_{CO}	ν_{OH}
meta	F	1748		1703	3536
	Cl	1748		1703	3535
	Br	1748		1702	3535
para	F	1745		1699	3538
	Cl	1745		1698	3536
	Br	1745		1698	3536
orto	F	1755, 1739		1707	3529
	Cl	1756, 1738		1706	3527
	Br	1757, 1738		1711	3528
	J	1753, 1736 ³		1708	3530

¹ Acid benzoic: $\nu_{\text{CO}} = 1744 \text{ cm}^{-1}$ (monomer); 1697 cm^{-1} (dimer); $\nu_{\text{OH}} = 3540 \text{ cm}^{-1}$.

² Soluție în CCl_4 .

³ Umăr.

Absorbțiile cu frecvența de circa 1736 cm^{-1} s-au atribuit conformației (464), iar cele de la circa 1755 cm^{-1} , conformației (465).



Pentru dimer se admite conformația (467); $\Delta\nu$ monomer — dimer este de aproximativ 45 cm^{-1} . O conformație cu legături de hidrogen intramoleculare [tip chelatic (466)] este considerată improbabilă [56], pe baza benzii unice ν_{OH} la circa 3528 cm^{-1} , corespunzătoare unui OH liber.

În acidul 6-clor-salicilic, în care grupa $\text{C}=\text{O}$ formează o legătură chelatică cu hidroxilul fenolic, apar două benzi: la 3508 cm^{-1} (hidroxilul neasociat din carboxil) și la 3431 cm^{-1} (hidroxilul asociat) [56, 76].

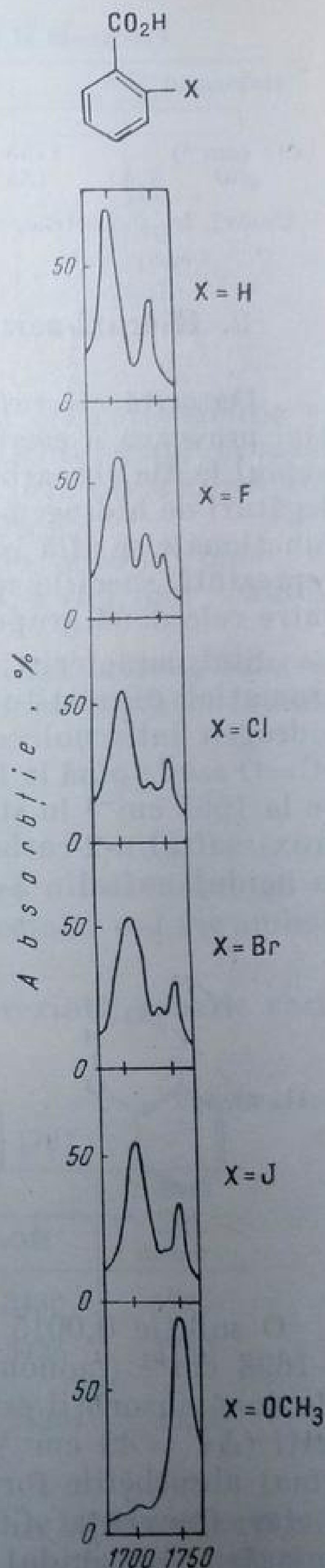


Fig. III. 98. Spectrele infraroșii ale acizilor orto-halogeno-benzoici în regiunea vibrațiilor de valență $\text{C}=\text{O}$.

Tabela III.175

Frecvențe și intensități ν_{CO} în acizii orto-halogeno-benzoiei

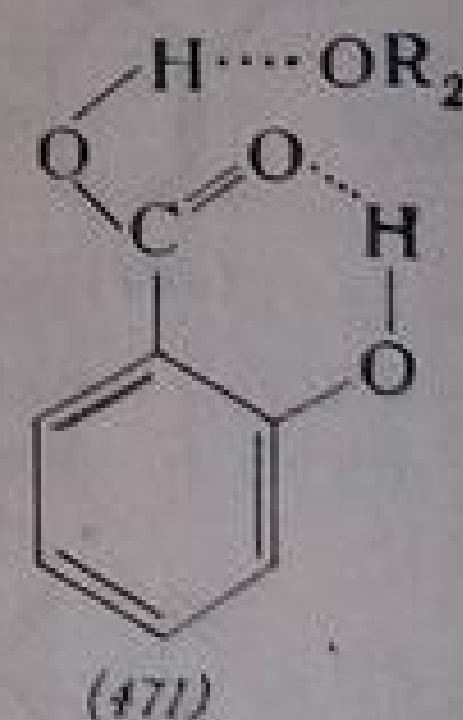
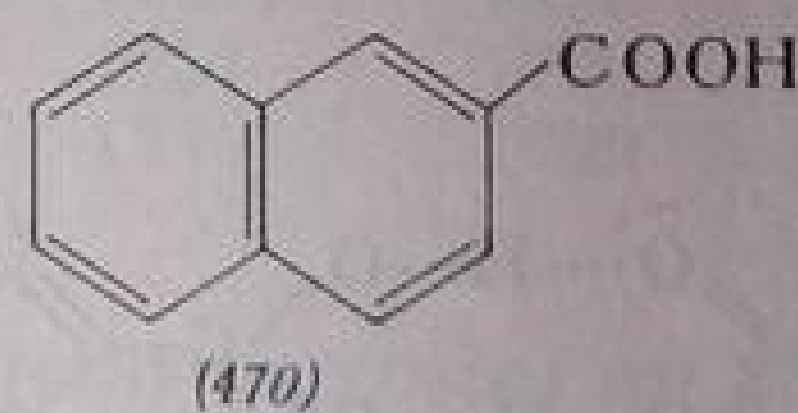
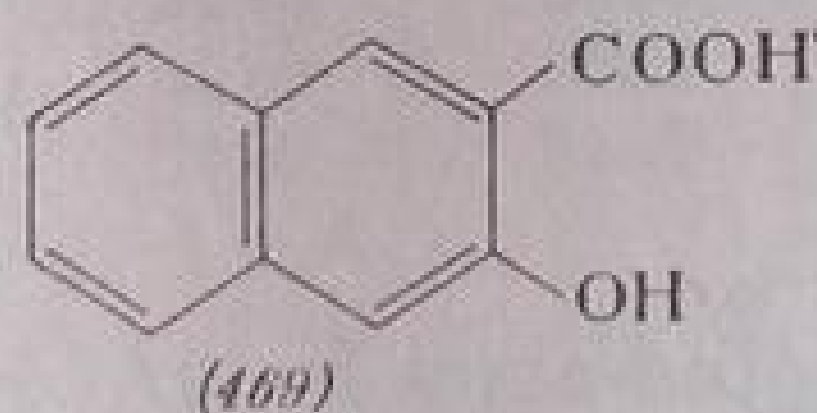
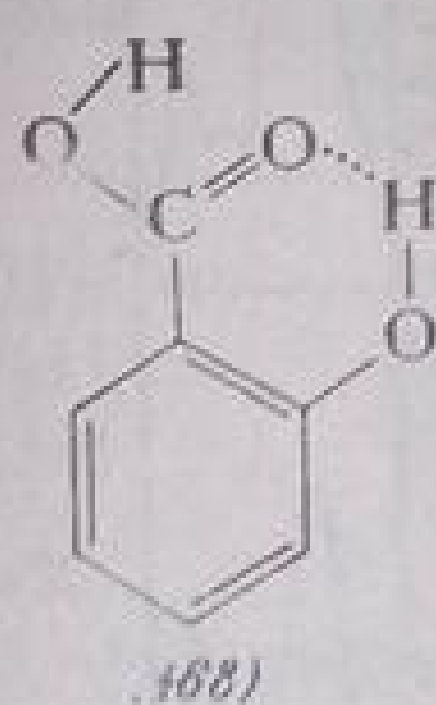
Halogenul	F		Cl		Br		J	
ν_{CO} (cm^{-1})	1755	1739	1756	1738	1757	1738	1753	1736 ¹
$\epsilon(a)$	155	220	200	(105)	200	(95)	230	(90)

¹ Umăr; în paranteze, valori apreciate.

2. Hidroxi-acizi

Datorită efectului $-I$, grupa hidroxil din pozițiile α ale acizilor alifatici provoacă o creștere a frecvenței grupei $C=O$ din carboxil. De exemplu, acidul lactic absoarbe la 1725 cm^{-1} [9]. Din cauza posibilităților de a se forma legături de hidrogen inter- și intramoleculare, în cazul în care cele două grupe funcționale se află în poziții adecvate, spectrele infraroșii ale hidroxi-acizilor reprezintă speciile moleculare rezultate în urma interacțiunilor care au loc între cele două grupe.

Sînt caracteristice deplasările mari spre frecvențe joase în cazul acizilor aromatici disubstituiți în poziții învecinate. Prin formarea de legături de hidrogen intramoleculare, stabilizate printr-o conjugare chelatică, frecvența $\nu_{C=O}$ scade pînă la $1650\text{--}1680 \text{ cm}^{-1}$. De exemplu, acidul salicilic (468) absoarbe la 1665 cm^{-1} în stare solidă și la 1680 în soluție de dioxan; în acidul 3-hidroxi-naftalin-2-carboxilic (469) frecvența este cu 35 cm^{-1} mai scăzută decît în acidul naftalin-2-carboxilic (470) [9].



O soluție $0,0015 \text{ m}$ de acid salicilic în tetraclorură de carbon absoarbe la 1698 cm^{-1} (monomer chelatizat) și la 1663 cm^{-1} (dimer). Distanța între cele două absorbții este de 35 cm^{-1} , evident mai mică decît în acizii nechelați ($\Delta\nu = 45 \text{ cm}^{-1}$). În spectrele acidului salicilic în soluții eterice apar numai absorbțiile formei (471) în care grupa OH este asociată cu molecule de eter; frecvența ν_{CO} scade la 1679 cm^{-1} ($\Delta\nu_{CO} = 16 \text{ cm}^{-1}$) corespunzător deplasării din acidul benzoic ($\Delta\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$) [56, 76]. În aceste condiții, inelul chelatic nu se deschide. Substituenții din inelul benzenic în pozițiile 3 și 6, învecinate cu inelul chelatic, influențează frecvența grupei CO. La acizii alchil-salicilici substituiți s-a constatat un paralelism între deplasarea frecvenței și volumul substituentului din poziția 6 (tabela III.176).

Tabela III. 176

Frecvențe νCO și νOH (cm^{-1}) în acizi alchil-salieilici

Substituentul	$\nu\text{C}=\text{O}^1$		νOH^1 monomer	νCO (în eter)
	Monomer	Dimer		
(H)	1698	1663	3530	1679
3-Metil	1695	1660	3531	1677
3-terț-Butil	1691	1657	3530	1670
6-Metil	1686	1650	3517	1667 (1660) ¹
3-Metil-6-izopropil	1677	1640	3514	1657

¹ Soluție diluată în CCl_4 .

Frecvența cea mai înaltă se întâlnește la compusul 3-alchil-salicilic și se datorește efectului inductiv al grupei metil; grupele alchil cu volum mare (3- și 6-terț-butil-derivați) micșorează sensibil frecvența prin favorizarea sterică a conjugării chelatice (micșorarea distanței $\text{OH}\cdots\text{O}$).

Frecvența νOH din acizii salicilici neasociați este de $3530 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$; ea este independentă de substituenții alchil din pozițiile 3, 4 și 5, dar scade la $3513\text{—}3519 \text{ cm}^{-1}$ în 6-alchil-derivați [76, 77].

Hidroxi-acizii cu grupa OH în poziția γ sau δ formează lactone interne; în aceste cazuri, frecvența νCO corespunde inelului lactonic respectiv (v. lactone).

3. Acizi α -carbonilici

În spectrele acizilor α -cetonici se remarcă o creștere a frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$ atât în grupa carboxil cât și în grupa carbonil, datorită efectelor $-I$ ale ambelor funcțiuni.

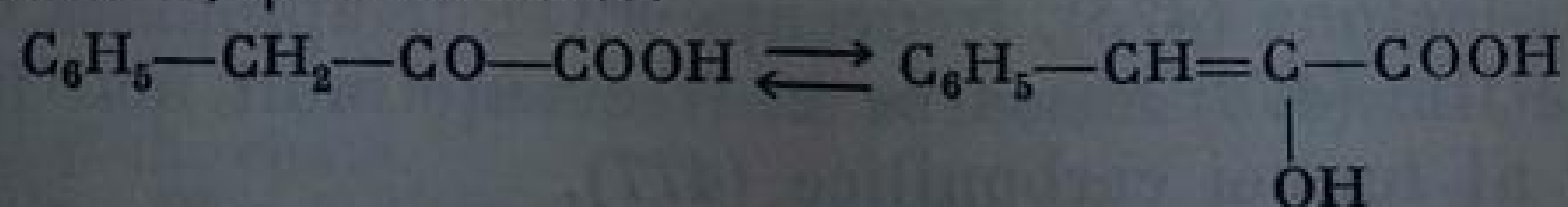
În funcție de condițiile experimentale, spectrele prezintă benzile carboxilului monomer sau dimer [78, 79] (tabela III. 177).

Tabela III. 177

Frecvențe caracteristice în acizi α -cetonici [78]

Acidul	Soluție în CCl_4			Lichid
	$\nu\text{C}=\text{O}$ dimer	νCO monomer	νOH	νCO dimer
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{COOH}$	1725	1790	3430	1725
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{COOH}$	1724	1788	3428	1730
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{COOH}$	1717	1786	3425	1730

În acidul fenil-piruvic, enolizarea complică spectrul: banda $\nu\text{C}=\text{O}$ carbonilică dispăre și este înlocuită de o absorbție la 1717 cm^{-1} , atribuită grupei carboxil din acidul α , β -nesaturat.

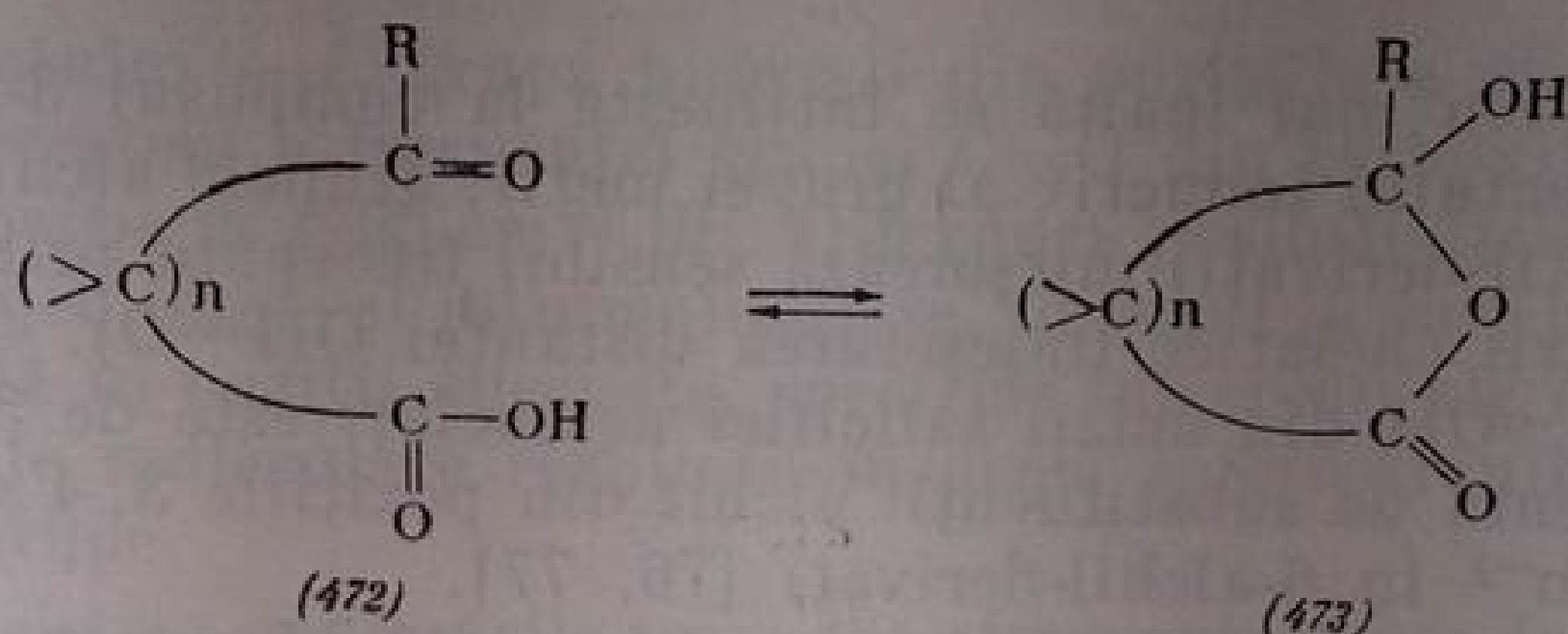


Grupa OH din carboxilul monomer absoarbe la aproximativ 3430 cm^{-1} . Frecvența este mai joasă decât în acizii saturați. Aceasta corespunde cu creșterea frecvenței νCO , ca rezultat al efectului $-I$ al grupei CO. Același efect se remarcă și la acizii α -halogenați.

Acizi β -carbonilici — v. Esteri.

4. Acizi γ -carbonilici

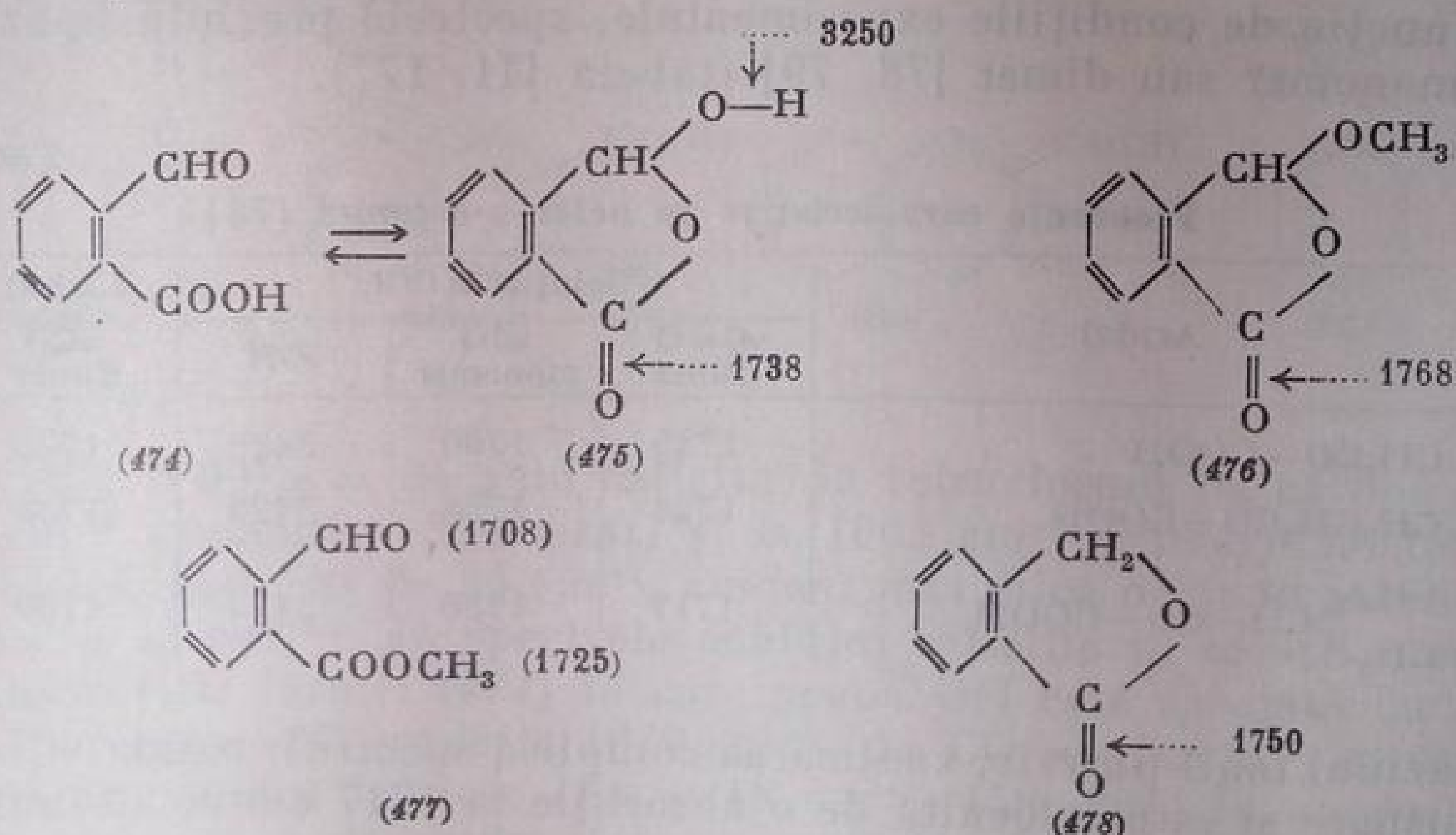
La interpretarea spectrelor acestei clase de compuși trebuie să se țină seamă de tautomeria $\text{inel} \rightleftharpoons \text{catenă}$ (472) \rightleftharpoons (473) posibilă în astfel de structuri.



În forma cetonică (472), frecvențele vibrațiilor $\nu\text{C}=\text{O}$ ale grupelor carbonil și carboxil sînt cele corespunzătoare compușilor monofuncționali respectivi. În spectrele infraroșii apar două absorbții $\nu\text{C}=\text{O}$ [15, 80—83].

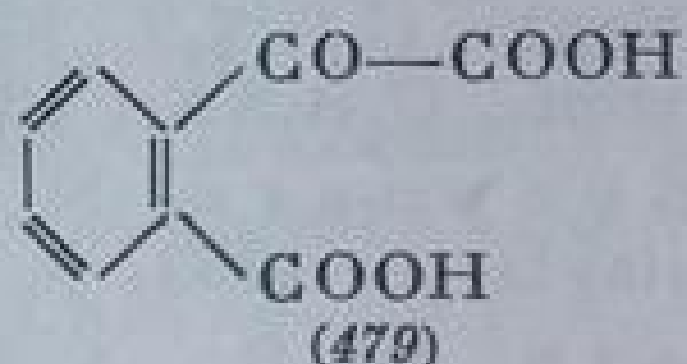
Forma hidroxi-lactonică (lactol) se caracterizează printr-o singură absorbție νCO , corespunzătoare inelului γ -lactonic (473); absorbțiile grupei carboxil dispar fiind înlocuite de absorbțiile hidroxilului alcoolic [17].

În acidul *o*-ftalaldehidic (474) și esterii săi (476, 477) absorbțiile corespunzătoare (cm^{-1}) sînt următoarele:



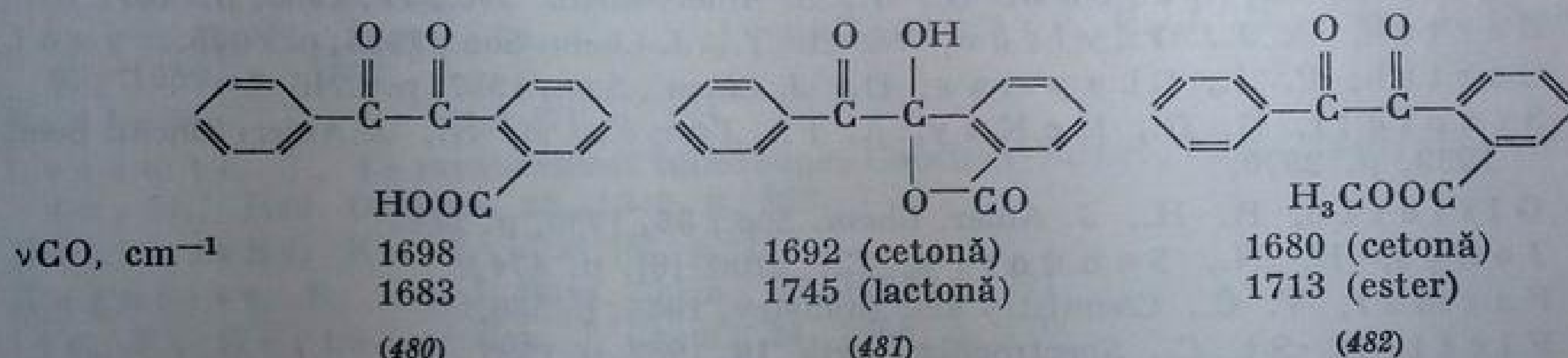
În hidroxi-lactona (475), frecvența νCO este apropiată de a ftalidei (478); esterul său metilic (476) absoarbe la frecvențe mult mai înalte decât esterul corespunzător al formei carbonilice (477).

Acidul ftalonic (479) (α - și γ -carbonilic) are două benzi νCO , și anume la 1765 și 1725 cm^{-1} ; frecvența νOH este de 3472 cm^{-1} .



Acidul acetofenon-*o*-carboxilic prezintă o bandă în regiunea νCO (1732 cm^{-1}) și una în regiunea νOH (3205 cm^{-1}), corespunzătoare unei structuri hidroxi-lactonice.

La acidul benzil-*o*-carboxilic, formele cetonică (480) și hidroxi-lactonică (481) se deosebesc prin pozițiile benzilor de absorbție. În forma cetonică apar, apropiate, benzile grupelor carbonil și carboxil aromatice. În forma hidroxi-lactonică (481), o bandă corespunde grupei carbonil aromatice (1692 cm^{-1}), iar a doua, cu frecvența mult mai înaltă, grupei $\text{C}=\text{O}$ din hidroxi-lactonă (1745 cm^{-1}) [15].



În seria ftalidelor, frecvențele νCO sînt cuprinse între 1740 și 1770 cm^{-1} , în timp ce esterii aromatici absorb la 1710—1730 cm^{-1} [15].

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică 1966, p. 731.
2. Goulden, J. D. S., *Spectrochim. Acta*, **6**, 1954, p. 129.
3. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1945, p. 306.
4. Mullikam, R. C., Pitzer, K. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 3515.
- 4 a. Hadži, D., Novak, A., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1059.
- 4 b. Lascombe, J., Haurie, M., Josien, M. L., *J. Chim. Phys.* 1962, p. 1233.
5. Nakanishi, Koji, *Infrared Absorption Spectroscopy-Practical-*, San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962, p. 176.
6. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, în A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, New York, Interscience, 1956, p. 425.
7. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co., 1959, p. 162 și lit. citată.
8. Weltner, jr., W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 3941 și lit. citată.

9. Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1951**, p. 962.
10. Fuson, N., Josien, M. L., J. opt. Soc. Amer., **43**, 1953, p. 1102.
11. Davies, M., Evans, J. C., J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 342.
12. Bateuv, M. I., Izv. Akad. Nauk., U.R.S.S., Ser. Fiz. **14**, 1950, p. 402, 429;
Stepanov, B. I., J. Fiz. Him., U.R.S.S., **19**, 1945, p. 507; **20**, 1946, p. 907.
13. Bratoz, S., Hadži, D., Sheppard, N., Spectrochim. Acta, **8**, 1956, p. 243;
Bull. Acad. Sci. R. F. Yugoslavia, **1**, 1953, p. 71.
14. Rasmussen, R., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1073.
15. Grove, J. F., Willis, H. A., J. Chem. Soc., **1951**, p. 877.
16. Davies, M., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., **6**, 1938, p. 755.
17. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 497.
18. Hartwell, E. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1436.
19. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 452.
20. Bellamy, L. J., citat [7], p. 165.
21. Flett, M. St. C., Trans. Faraday Soc., **44**, 1948, p. 767.
22. Harris, J. H., Hobbs, M. E., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1419.
23. Barrow, G. M., Yerger, E. A., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5248; Yerger, E. A., Barrow, G. M., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4474.
24. Corish, P. J., Davison, W. H. T., J. Chem. Soc., **1955**, p. 6005.
25. Corish, P. J., Chapman, D., J. Chem., Soc., **1957**, p. 1746.
26. Sinclair, R. G., McKay, A. F., Jones, R. N., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2570.
27. Gillette, R. H., J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1936, p. 1143.
28. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 474.
29. Farmer, V. C., Chemistry and Industry, **1955**, p. 586.
30. Flett, M. St. C., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1537.
31. Hadži, D., Sheppard, N., Proc. Roy Soc., Londra, **A 216**, 1953, p. 247.
32. Bellamy, L. J., citat [7], p. 170.
33. Francis, A. S., J. Chem. Phys., **19**, 1951, p. 942.
34. Guertin, D. L., Wiberley, S. E., Bauer, W. H., Anal. Chem., **28**, 1956, p. 1194.
35. Freeman, N. K., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2523.
36. Corish, P. J., Davison, W. H. T., J. Chem. Soc., **1955**, p. 927.
37. Brown, J. K., Sheppard, N., Simpson, D. M., Disc. Faraday Soc., **9**, 1960, p. 261.
38. Chapman, D., J. Chem. Soc., **1962**, p. 2310.
39. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 296.
40. Corish, P. J., Davison, W. H. T., J. Chem. Soc., **1955**, p. 2431.
41. Nenițescu, C. D., Chimie Organică, vol. II, București, Editura tehnică, 1958, p. 22, 27.
42. Lecomte, J., Guy, J., Compt. Rend. **227**, 1948, p. 54.
43. Sinclair, R. G., McKay, A. F., Myers, G. S., Jones, R. N., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2578.
44. Freeman, N. K., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1859.
45. Allan, J. L. H., Meakins, G. D., Whiting, M. C., J. Chem. Soc., **1955**, p. 1874.
46. Nenițescu, C. D., citat [1], p. 767.
47. O'Connor, R. T., Fatty Acids and Related Compounds. in G. L. Clark, Encyclopedia of Spectroscopy, New York, Reinhold Publ. Corp., 1960, p. 420.
48. Shreve, O. D., Heather, M. R., Knight, H. B., Swern, D., Anal. Chem., **22**, 1950, p. 1261.

49. Paschke, R. T., Jackson, J. E., Wheeler, D. H., Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1113.
50. Bickford, W. G., Du Pré, E. F., Mack, C. H., O'Connor, R. T., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **30**, 1953, p. 376.
51. Jackson, J. E., Paschke, R. F., Talberg, W. E., Boyd, H. M., Wheeler, D. H., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **29**, 1952, p. 229.
52. O'Connor, R. T., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **32**, 1953, p. 624.
53. Chipault, J. R., Hawkins, J. M., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **36**, 1959, p. 536.
54. O'Connor, R. T., J. Amer. Oil Chemist's Soc., **33**, 1957, p. 1.
55. Cercelius, S. B., Kagarise, R. E., Am. Chem. Soc., Abstr. of Papers **26**, 1P 1954, Am. Chem. Soc., 126 th. Meeting, New York, 1954, citat după [6].
56. Brooks, C. J. W., Eglinton, G., Morman, J. F., J. Chem. Soc., **1961**, p. 106.
57. Jaffé, H. H., Chem. Revs., **53**, 1953, p. 191.
58. Hammett, L. P., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 96; Trans. Faraday Soc., **34**, 1938, p. 156.
59. Flett, M. St. C., Trans. Faraday Soc., **44**, 1948, p. 767; Bakers, A. W., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 744.
60. Angell, C. L., Krueger, P. J., Lauzon, R., Leitch, L. C., Smith, R. J. D., Jones, R. N., Spectrochim. Acta, **15**, 1959, p. 926.
61. Jones, R. N., Angell, C. L., Ito, T., Smith, P. J. D., Can. J. Chem., **37**, 1959, p. 2007.
62. Bellamy, L. J., citat [7], p. 174.
63. Lecomte, J., *Le rayonnement infrarouge*, Gauthier-Villars, Paris, 1949; Lecomte, J., Rev. Optique, **28**, 1949, p. 353.
64. Nakanishi, Koji, citat [5], p. 180.
65. Kagarise, R. E., J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 271.
66. Ito, T., Bertein, Can. J. Chem., **34**, 1956, p. 170.
67. Stimpson, M. M., J. Chem. Phys., **22**, 1954, p. 1942.
68. Gore, R. C., Barnes, R. B., Petersen, E. M., Anal. Chem., **21**, 1949, p. 382.
69. Gillette, R. H., J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1936, p. 1143.
70. Barcelo, J. R., Iorge, M. P., Otero, C., J. Chem. Phys., **28**, 1958, p. 1230, lit. citată.
71. Barcelo, J. R., Otero, C., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1231, lit. citată.
72. Kagarise, R. E., J. Chem. Phys., **27**, 1957, p. 519.
73. Bellanoto, J., Barcelo, J. R., Spectrochim. Acta, **16**, 1960, p. 1344.
74. Fuson, N., Josien, M. L., Jones, E. A., Lawson, J. R., J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 1627.
75. Bratož, S., Hadži, D., Sheppard, N., Spectrochim. Acta, **3**, 1956, p. 249.
76. Brooks, C. J. W., Eglinton, G., Morman, J. F., J. Chem. Soc., **1961**, p. 661.
77. Davies, M., Griffiths, D. M. L., J. Chem. Soc., **1955**, p. 132.
78. Josien, M. L., Jousset-Dubien, M. M., Vizet, J., Bull. Soc. Chim., France, **1957**, p. 1148.
79. Randall, H. M., Fowler, R. G., Fuson, N., Dangel, J. R., *Infrared determination of Organic Structures*, New York, van Nostrand Comp. Inc., 1949.
80. Rasmussen, R. S., Tunnicliff, D. D., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1068, 1073.
81. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., *Infrared Spectra*. În: Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Londra, Academic Press, 1963, p. 188.
82. Bellamy, L. J., citat [7], p. 184.
83. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 454.

CAPITOLUL 8

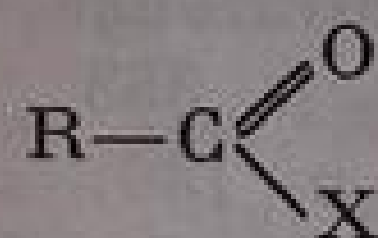
DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Derivații funcționali ai acizilor carboxilici pot rezulta atât prin modificarea grupei OH cât și a grupei C=O, ale carboxilului. Aceste modificări sînt reflectate în spectrul infraroșu prin dispariția benzilor caracteristice legăturilor respective, înlocuite de benzile noilor grupe introduse în moleculă și prin deplasări specifice ale frecvențelor grupei nemodificate.

La mulți derivați modificarea are loc la grupa OH. În grupa C=O se produc schimbări importante ale constantei de forță; aceasta explică extinderea apreciabilă (1650—1900 cm⁻¹) a regiunii absorbțiilor caracteristice grupei C=O din derivații funcționali ai acizilor.

Dintre factorii care contribuie la modificarea constantei de forță, distribuția electronică în legătura carbon-oxigen este, evident, de o importanță primordială. Această distribuție poate fi influențată prin efecte electronice (*I* sau *E*) și prin efecte de câmp. Starea de agregare, dizolvantul, masa atomilor din poziția α și cuplajul vibrațional duc la deplasări de frecvențe mult mai mici, care nu constituie dificultăți la identificarea grupei funcționale [1].

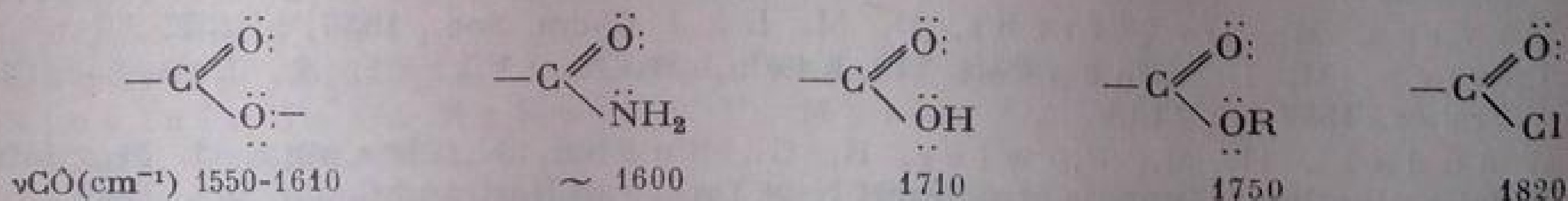
În seria derivaților funcționali tratați în cele ce urmează, cu formula generală



(483)

X reprezintă un atom de halogen sau o grupă de atomi cu oxigen sau cu azot. Atomul de halogen, cel mai electronegativ, acționează prin efectul inductiv —*I*, mărind ordinul de legătură carbon-oxigen, respectiv constanta de forță și frecvența vibrației νC=O. În derivații funcționali cu oxigen sau cu azot, ambii cu efect —*I*, electronii neparticipanți ai acestor atomi sînt implicați în conjugarea cu grupa C=O, care pierde astfel din caracterul său de dublă legătură și vibrează cu o frecvență mai joasă. Electronii neparticipanți ai azotului, mai mobili, iau parte cu mai multă ușurință la conjugare; așa se explică de ce amidele au frecvențe mai joase decît esterii. Frecvența cea mai joasă se înregistrează în cazul limită al grupei —CO₂⁻ din ionul carboxilat cu conjugare izovalentă.

În seria:



posibilitățile de conjugare internă scad în ordinea arătată; în aceeași ordine crește efectul —*I* al atomilor legați de grupa C=O [2].

În tabela III.178 se prezintă formele generale și limitele domeniilor de absorbție νCO ale derivaților funcționali care vor fi descriși mai departe. În această tabelă au fost incluse și lactonele (esteri intramoleculari, ciclici, ai hidroxi-acizilor).

Tabela III.178

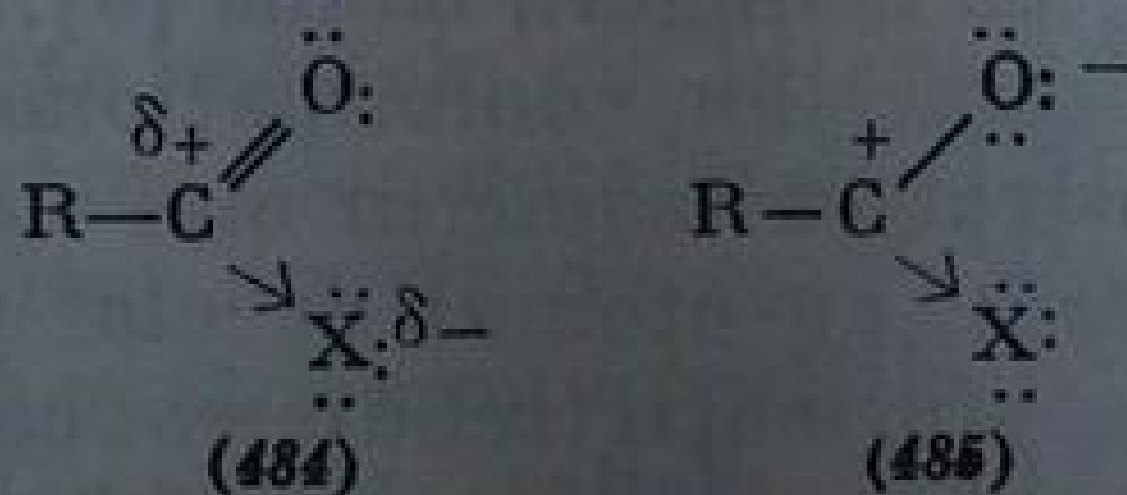
Frecvențe caracteristice ale derivaților funcționali ai acizilor carboxilici

Denumirea	Formula sau scheletul	Frecvența cm^{-1}
Halogenuri de acizi	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Hlg} \end{array}$	1770—1870
Esteri	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OR} \end{array}$	1735—1740
Lactone	$\begin{array}{l} (>\text{C}_n)-\text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CO} \\ \end{array} \quad \begin{array}{l} n=1, \beta \\ n=2, \gamma \\ n=3, \delta \end{array}$	1818 1770 1740
Anhidride	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	1800—1825
Peracizi	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$	830—890
Peroxizi	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$	1780—1820 1758—1795
Amide	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	1650—1715
Nitrili	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	2200—2260

A. HALOGENURILE ACIZILOR CARBOXILICI

Halogenurile acizilor sînt derivați funcționali în care grupa OH din carboxil este înlocuită cu un atom de halogen.

Electronegativitatea puternică a halogenului duce la pozitivarea atomului de carbon al grupei $\text{C}=\text{O}$, favorizînd structura carbonilică (484), față de structura polară (485). Frecvența grupei $\text{C}=\text{O}$ devine astfel caracteristică detașîndu-se, prin valoarea ei foarte ridicată, de frecvența de vibrație a altor grupe funcționale. În halogenurile acizilor carboxilici saturați, frecvența



νCO este cuprinsă între 1770 și 1876 cm^{-1} [3]. Între aceste limite ea variază cu caracterul atomului de halogen și al radicalului hidrocarbonat, R. În fază de vapori, frecvențele sînt mai mari cu 15—20 cm^{-1} decît în fază lichidă [3].

Spectrele infraroșii scot uneori în evidență prezența izomerilor conformaționali.

În seria halogenurilor acide $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$, în care $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, frecvența νCO crește paralel cu electronegativitatea atomului de halogen. Frecvența cea mai mare o au fluorurile, apoi în ordine descrescîndă, clorurile, bromurile și iodurile acide.

Clorura de acetyl în fază de vapori are un maxim de absorbție la 1821 cm^{-1} , alături de două submaxime la 1815 și 1829 cm^{-1} [4]. În fază lichidă sau în soluție de CCl_4 frecvența scade la 1806 cm^{-1} [5, 6]. La clorurile acide ale termenilor superiori ai seriei omologe a acizilor alchil-carboxilici, scăderea frecvenței prin efect de masă este foarte mică: clorura acidului *n*-octanoic absoarbe la 1790 cm^{-1} [3], iar clorura acidului fenil-acetic, la 1802 cm^{-1} [5]. Efectul —I puternic al fluorului provoacă o creștere considerabilă a frecvenței: fluorura de acetyl, în stare de vapori, absoarbe la 1872 cm^{-1} [3].

În halogenurile acizilor α, β -nesaturați și aromatici, conjugarea grupei $\text{C}=\text{O}$ cu legătura $\text{C}=\text{C}$ sau cu inelul aromatic provoacă o micșorare a ordinului legăturii $\text{C}=\text{O}$, deci și a frecvenței sale de vibrație. Clorura de benzoil are o bandă intensă la 1773 cm^{-1} , alături de o bandă mai slabă la 1736 cm^{-1} [3,5].

În halogenurile acizilor α -halogenați, prezența atomilor de halogen în vecinătatea grupei $\text{C}=\text{O}$ se manifestă printr-o creștere a frecvenței față de analogii nesubstituiți. Deplasarea cea mai mare o determină atomul de fluor (cel mai electronegativ, cu efect —I cel mai puternic). Prezența celor trei atomi de fluor în fluorura de trifluor-acetyl ($\text{F}_3\text{C}-\text{COF}$) duce la creșterea frecvenței pînă la 1901 cm^{-1} (în fază de vapori), ceea ce reprezintă o deplasare de 29 cm^{-1} față de fluorura de acetyl (1872 cm^{-1}) [7, 8].

Vibrația este sensibilă atît la efectul inductiv, cît și la efectul de masă al atomului de halogen.

În seria halogenurilor acidului trifluor-acetic, frecvența scade, de la fluorură la iodură, cu aproximativ 100 cm^{-1} (tabela III.179).

Deplasări (mai mici) au loc și la halogenurile acizilor bromurați și clorurați.

Tabela III.179

Frecvențe $\nu\text{C}=\text{O}$ în halogenurile acidului trifluor-acetic

Halogenura acidă	νCO (cm^{-1})
$\text{F}_3\text{C}-\text{COF}$	1901
$\text{F}_3\text{C}-\text{COCl}$	1810
$\text{F}_3\text{C}-\text{COBr}$	1838
$\text{F}_3\text{C}-\text{COI}$	1812

În spectrele halogenurilor acizilor halogenați mono- sau disubstituiți în poziția α apar două absorbții νCO [6]. Dedublarea benzii are loc atît în fază de vapori cît și în lichid sau soluție. Această comportare deose-

bește halogenurile acizilor α -halogenați de compuși carbonilici α -halogenați care, în fază de vapori, au o singură bandă [9]. Creșterea numărului de benzi se datorește prezenței izomerilor conformaționali (486) și (487).

Teoretic s-a demonstrat că izomerul mai stabil, în stare solidă, are conformația mai polară (486), cu atomul de clor și oxigen în poziția *cis* unul față de celălalt. Acestei conformații trebuie să-i corespundă o bandă cu frecvență

mai înaltă decât conformației (487). Ținând seamă de considerentele arătate, s-au atribuit benzile din spectrele infraroșii ale acizilor monoclor- și monoclor-brom-acetic [10]. În tabela III.180 s-au redat comparativ frecvențele ν_{CO} din clorurile acizilor monoclor-, diclor- și triclor-acetici în fază de vapori, în dizolvant nepolar și în dizolvant polar.

În aceste condiții, în spectrele clorurii acidului monoclor- și diclor-acetic apar cele două benzi, corespunzând conformațiilor (486) și (487). Clorura acidului triclor-acetic are o singură absorbție, ca și clorura de acetyl. Banda cu frecvență mai înaltă din spectrul acidului monoclor-acetic, corespunzând conformației mai polare (486), apare la 1835 cm^{-1} (vapori) avînd o deplasare de $+14 \text{ cm}^{-1}$ față de clorura de acetyl. În clorura acidului diclor-acetic, frecvența scade la 1823 cm^{-1} , fiind deplasată numai cu $+2 \text{ cm}^{-1}$ față de clorura de acetyl; în clorura acidului triclor-acetic, absorbția de la 1815 cm^{-1} are frecvența cu 6 cm^{-1} sub aceea a clorurii de acetyl. Banda cu frecvență mai joasă, aparținînd conformației mai puțin polare (487), are de asemenea o comportare anormală. În clorura acidului monoclor-acetic, banda are o frecvență cu 23 cm^{-1} mai scăzută decât clorura de acetyl, iar în compusul diclorurat frecvența scade și mai mult [6]. Această comportare anormală față de compuşii carbonilici α -halogenați a fost atribuită efectului de cîmp exercitat de atomul de clor care, în conformația (486), ocupă o poziție *cis* față de oxigen, iar în conformația (487), are un decalaj de 120° față de oxigen.

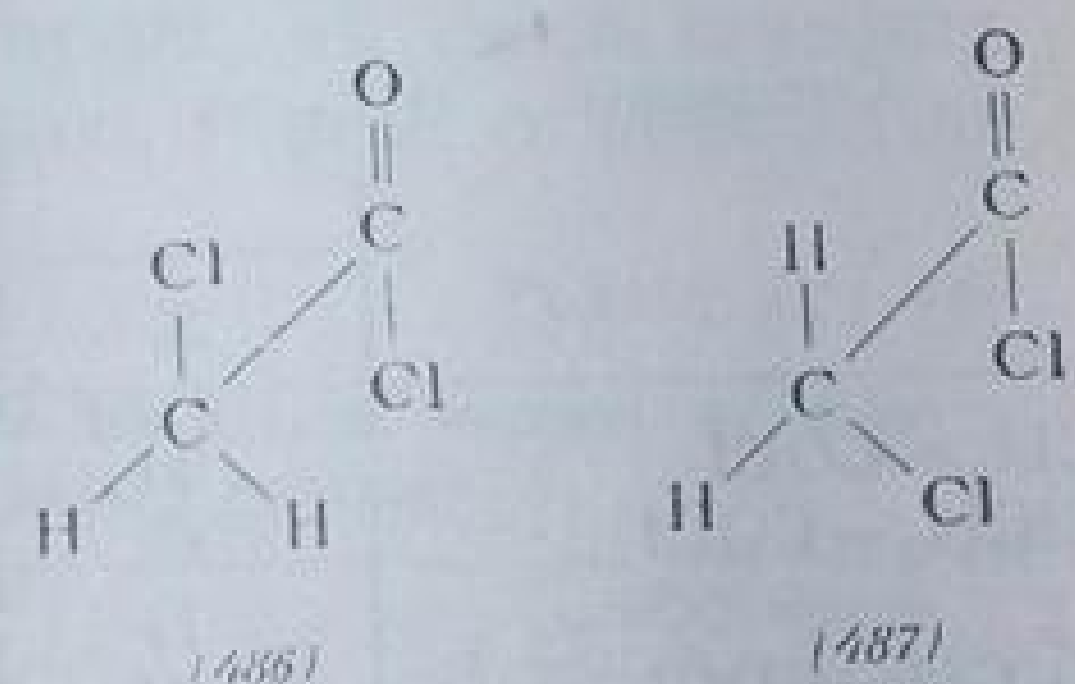


Tabela III.180

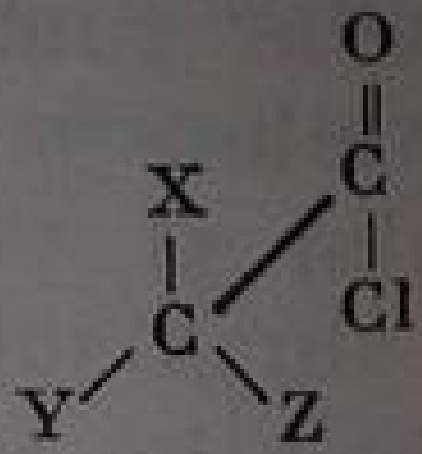
Frecvențe caracteristice în clorurile acizilor clor-acetici

Clorura acidă	Frecvențe $\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}		
	Vapori	Soluție în CCl_4	Soluție în CH_3CN
$\text{CH}_3\text{—COCl}$	1821	1806	1807
$\text{ClCH}_2\text{—COCl}$	1835 1798	1821 1785	1817 1786
$\text{Cl}_2\text{CH—COCl}$	1823 1790	1810 1779	1805 1783
$\text{Cl}_3\text{C—COCl}$	1815	1803	1803

Creșterea frecvenței ν_{CO} se datorește, în primul rînd, efectului $-I$ al atomului de clor legat de grupa C=O (în acetonă, în care atomul de clor este înlocuit de o grupă metil cu efect $+I$, frecvența ν_{CO} este cu 81 cm^{-1} mai joasă decât în clorura de acetyl, $\text{CH}_3\text{—COCl}$). Efectul de cîmp al celor doi atomi de clor provoacă o micșorare a electronegativității ambilor atomi; aceasta duce la o micșorare a frecvenței grupei CO . În conformația (486), atomul de clor în poziția *cis*, învecinat cu atomul de oxigen, respinge electronii grupei CO făcînd să crească frecvența acesteia cu 14 cm^{-1} față de clorura de acetyl. În conformația (487), atomul de clor decalat la 120° față de oxigen, micșorează frecvența ν_{CO} cu același număr de cm^{-1} . Pe baza acestor observații s-au calculat frecvențele ν_{CO} pentru conformațiile pe care le pot avea clorurile acizilor mono-, di- și triclor-acetic (tabela III.181).

Tabela III.181

Frecvențe ν_{CO} calculat și experimental la clorurile acizilor mono-, di- și triclor-acetic

Compusul				ν_{CO} calculat cm^{-1}	ν_{CO} experi- mental cm^{-1}
	X	Y	Z		
CH_3-COCl	H	H	H		1821
$\text{ClCH}_2-\text{COCl}$	Cl	H	H	$1821 + 14 = 1835$	1835
	H	Cl	H	$1821 - 14 = 1807$	1798
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COCl}$	Cl	Cl	H	$1821 - 14 + 14 = 1821$	1823
	H	Cl	Cl	$1821 - 28 = 1793$	1790
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COCl}$	Cl	Cl	Cl	$1821 + 14 - 28 = 1807$	1815

B. ESTERII ACIZILOR CARBOXILICI

Grupa funcțională din esteri rezultă formal prin înlocuirea atomului de hidrogen din grupa carboxil cu un radical organic:



Vibrațiile legăturilor $\text{C}=\text{O}$ și $\text{C}-\text{O}-\text{R}'$ depind deci de natura radicalului R și, mai ales, de a radicalului R' al compusului hidroxilic care a luat parte la formarea esterului respectiv.

Ca și în cazul acizilor, radicalul organic R influențează repartiția electronică din grupa $-\text{COOR}'$ prin efectul inductiv și conjugare, determinând o scădere a frecvenței ν_{CO} , în cazul compușilor nesaturați și aromatici, și o creștere a acestei frecvențe la derivații substituiți în poziția α cu grupe cu efect $-I$ (halogen, carbonil, hidroxil etc.). Deosebit de caracteristică este, însă, influența exercitată de radicalul R'. În seria omologă cu $\text{R}' = \text{alchil}$, frecvența ν_{CO} scade (față de acizi) datorită efectului $+I$ al lui R'; dacă R' este însă un radical nesaturat sau aromatic, capabil să participe la conjugare cu electronii p ai oxigenului, au loc variații de frecvență caracteristice. De exemplu, în esterii acizilor alifatici cu fenoli sau compuși nesaturați, frecvența ν_{CO} crește; în diaril-esteri, datorită compensării reciproce a celor două efecte de conjugare, frecvența are o valoare intermediară. Este de remarcat faptul că orice variație de frecvență într-un sens a grupei $\text{C}=\text{O}$ este compensată de o variație în sens invers a frecvenței legăturii $-\text{C}-\text{O}-\text{R}'$.

a. **Vibrația de valență CO.** 1. *Esterii cu alcooli saturați ai acizilor monocarboxilici saturați.* Esterii acizilor monocarboxilici saturați au o absorbție ν_{CO} constantă, între 1735 și 1740 cm^{-1} în fază lichidă [11], și cu $20-30 \text{ cm}^{-1}$ mai înaltă (aprox. 1765 cm^{-1}) în fază de vapori [4]. În soluție frecvența variază, în funcție de natura dizolvantului, între 1735 și 1756 cm^{-1} . Fac excepție esterii primului termen al seriei (acidului formic) care, în fază lichidă, au frecvența medie de 1723 cm^{-1} , iar în fază de vapori, la 1755 cm^{-1} [4].

În tabela III. 182 se dau frecvențele medii observate la câțiva esteri din seria omoloagă a acizilor alchil-carboxilici cu alcooli alifatici saturați: $R-COOR'$, în care $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9, i-C_5H_{11}$, iar $R' =$ alchil, cicloalchil [4].

Acetații de metil, de etil și propil, în fază de vapori, au două maxime separate cu $10-15\text{ cm}^{-1}$, atribuite anvelopelor ramurii P și R a spectrelor de rotație-vibrație [12].

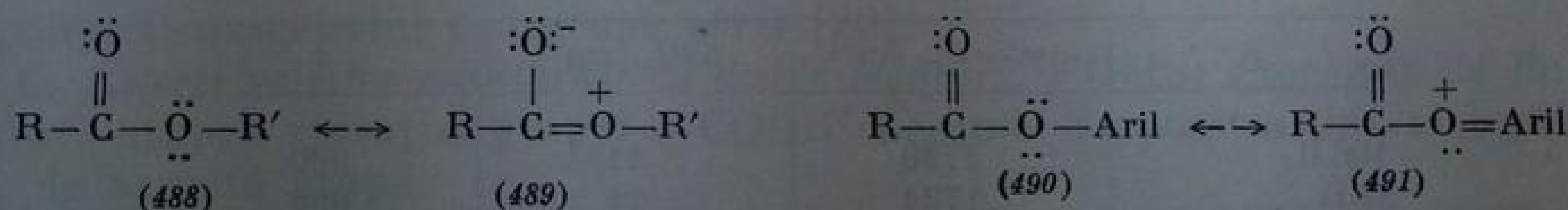
Lungirea catenei alchil din restul de alcool R' , cum și a catenei R din acid nu influențează frecvența $\nu C=O$. Astfel, esterii acizilor alifatici superiori au aceleași frecvențe ca și termenii inferiori ai seriei omologe; stearatul de metil (în soluție) absoarbe la 1741 cm^{-1} [13, 14]. De asemenea, ramificarea catenei în poziția α nu influențează vibrația; de exemplu, esterii acidului dimetil- și trimetil-acetic au frecvențe normale (tabela III.182).

Esterii acizilor cicloalchil-carboxilici cu inele netensionate au frecvența νCO cuprinsă între 1735 și 1740 cm^{-1} [15]; esterii saturați, cu inel sterolic, au frecvențe normale ($1735-1742\text{ cm}^{-1}$) [16, 17].

Intensitatea benzilor νCO este caracteristică diferitelor clase de esteri; ea variază considerabil de la o clasă la alta [18-21]. În clasa esterilor cu alcooli saturați ai acizilor saturați coeficientul molar de extincție este de $570-610$ unități. Pe baza frecvenței și a intensității acestei absorbții se pot distinge diferitele tipuri de esteri [20-23].

2. *Esterii cu fenoli ai acizilor saturați* ($R' = \text{aril}$). În esterii acizilor alifatici cu compuși hidroxilici aromatici, frecvența νCO crește considerabil în comparație cu alchil-esterii acizilor saturați. Acetatul de fenil, $CH_3COOC_6H_5$, absoarbe la 1754 cm^{-1} [24], în tetraclorură de carbon, la 1793 cm^{-1} în fază de vapori și la 1766 cm^{-1} în stare lichidă [4]. Acetatul de p -nitro-fenil [5] absoarbe în soluție la 1786 cm^{-1} ; deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte se datorește efectului $-I$ și $-E$ al grupei NO_2 din poziția *para* a inelului benzenic.

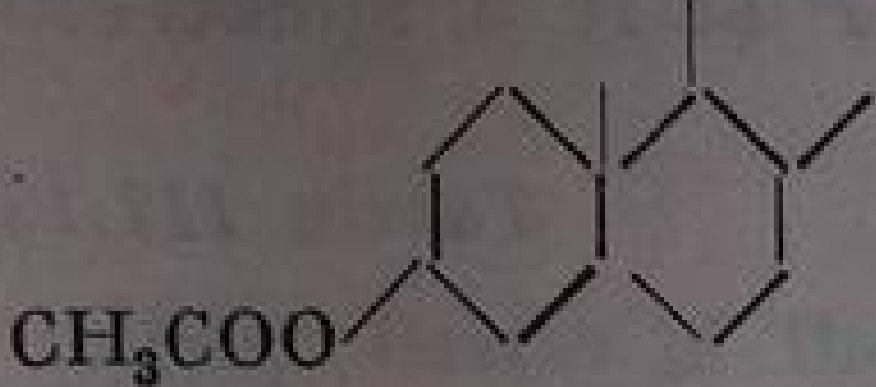
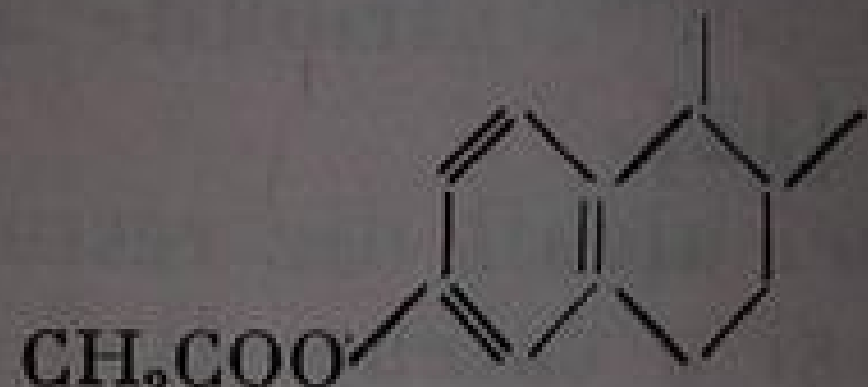
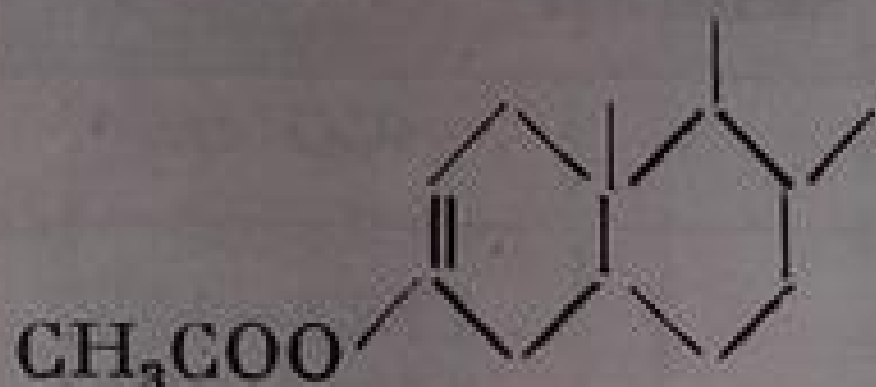
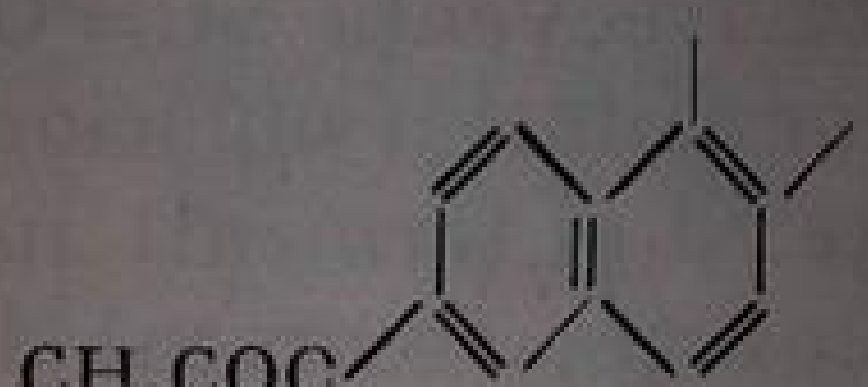
Creșterea generală a frecvenței în acești compuși se explică prin atragerea electronilor neparticipanți ai atomului de oxigen din ester în conjugarea cu inelul aromatic. Aceasta are ca efect o suprimare a conjugării normale a grupei ester (488) și (489) prin favorizarea structurilor (490) și (491):



Fenomenul a fost pus în evidență destul de clar la acetații unor steroli cu grupa OH într-un inel saturat, nesaturat sau aromatic (tabela III.183) [25, 26].

Tabela III.183

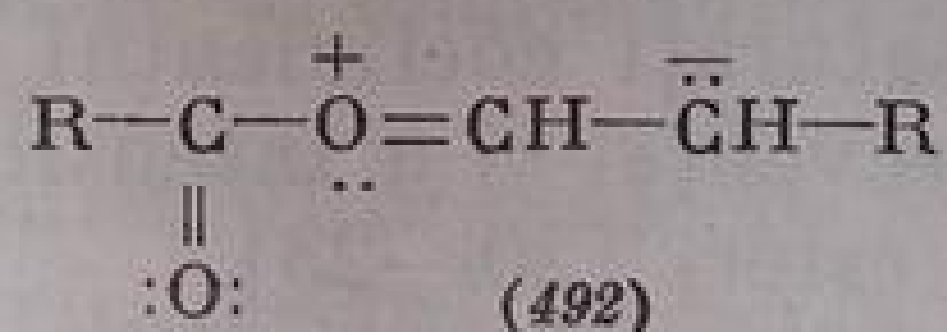
Frecvențe caracteristice ale grupei COOR' din esterii sterolilor [26]

Esterul	Frecvența, cm ⁻¹		Esterul	Frecvența, cm ⁻¹	
	νC=O	νC—O—C		νC=O	νC—O—C
	1735	1239		1766	1204
	1755	1217		1770	1204

3. *Esterii cu alcooli nesaturați ai acizilor saturați.* Vibrația grupei C=O este influențată numai de dubla legătură din imediata vecinătate a atomului de oxigen R—COOC=C—. În esterii vinilici, RCOOCH=CH₂, frecvența este foarte ridicată [4, 24]. Acetatul de vinil absoarbe la 1776 cm⁻¹ în soluție de CCl₄ [24], la 1787 cm⁻¹ în fază de vapori și la 1770 cm⁻¹ în stare lichidă [4,5].

Acetatul de alil CH₃COOCH₂CH=CH₂ absoarbe aproape normal, la 1768 cm⁻¹ în vapori și la 1745 cm⁻¹ în tetraclorură de carbon [12].

Mărirea frecvenței se datorește conjugării care favorizează structura (492) [24] și efectului —I al oxigenului față de legătura C=C [27].



4. *Esterii acizilor aromatici cu alcooli saturați.* Frecvența νCO medie în soluție (CCl₄) a compuşilor obținuți prin esterificarea acizilor aromatici cu alcooli saturați este de 1720 cm⁻¹; ea este cu puțin mai joasă decât în esterii alifatici saturați. Ca și la ceilalți esteri, frecvența variază cu caracterul dizolvantului și cu starea fizică a probei. De exemplu, benzoatul de etil în soluție de tetraclorură de carbon absoarbe la 1724 cm⁻¹, iar în fază de vapori, la 1754 cm⁻¹ [4]. Esterul metilic al aceluiași acid are frecvența puțin mai înaltă; benzoatul de metil absoarbe la 1730 cm⁻¹. Se constată o scădere a frecvenței la ramificarea catenei O-alchil (tabela III.184), fapt atribuit efectul +I crescând al acestor grupe [28].

Tabela III.184

Frecvențe νC=O în C₆H₅ COOR [28]

R	νC=O, cm ⁻¹	Δν ^{1/2} , cm ⁻¹	ε
Metil	1730	11	900
Etil	1724	14	690
n-Propil	1724	13	750
i-Propil	1720	11	855
terf-Butil	1717	14	675

Absorbțiile esterilor din seria naftalinei sau a fenantrenului se încadrează în limitele de mai sus; astfel esterii acizilor 1-naftalin-carboxilic și 9-fenantren-carboxilic absorb la 1724 cm^{-1} [29].

La esterii benzoici substituiți în pozițiile *meta* și *para* există o dependență între frecvența ν_{CO} și natura substituenților. Frecvența variază liniar cu constanta σ -Hammett [30] de la valori negative mari ($p\text{-N(CH}_3)_2$) spre valorile pozitive ($p\text{-NO}_2$) [31] (tabela III.185).

Tabela III.185

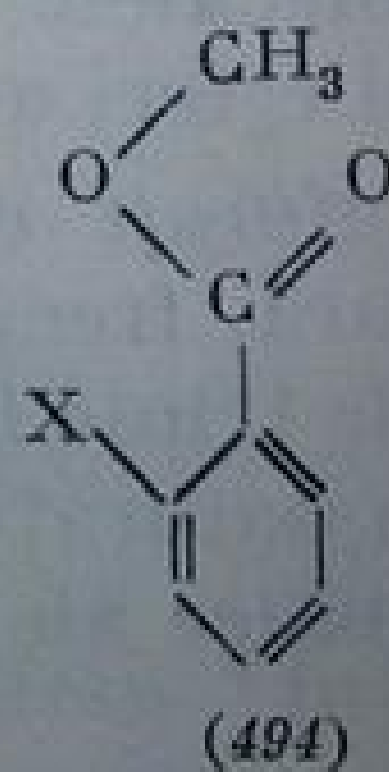
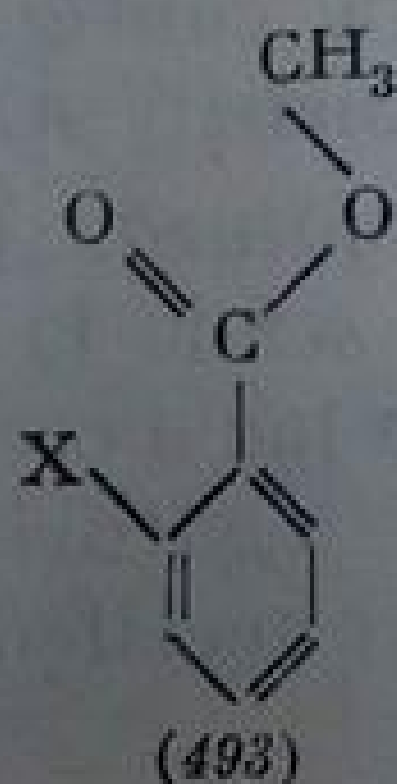
Frecvențe ν_{CO} în esterii benzoici substituiți					
Substituentul	$\nu_{\text{CO}}^1\text{ cm}^{-1}$	ε	Substituentul	$\nu_{\text{CO}}^1\text{ cm}^{-1}$	ε
<i>meta</i> - $\text{N(CH}_3)_2$	1727	680	<i>orto</i> - OCH_3	1745	— (umăr)
OCH_3	1728	660		1736	430
H	1730	900		1718	265
Cl	1735	915	CH_3	1728	315
NO_2	1738	890	Cl	1744	410
<i>para</i> - OCH_3	1723	725		1727	240
Cl	1731	920	NO_2	1747	710
NO_2	1737	750	OCOCH_3	1733 ²	865

¹ Soluție diluată de tetraclorură de carbon.

² ν_{CO} acetat: 1775 cm^{-1}

Dedublarea benzii în compușii substituiți în poziția *orto* se atribuie izomerilor (493) și (494).

Banda cu frecvență mai înaltă (1740 cm^{-1}) se atribuie structurii (494) în care grupa $\text{C}=\text{O}$ se află în poziție opusă cu X, iar banda cu frecvență mai joasă, unor structuri (493) în care vectorii $\text{C}=\text{O}$ și $\text{C}-\text{X}$ sînt îndreptați în același sens [31].



5. *Esterii acizilor aromatici cu fenoli*. Frecvența ν_{CO} în diaril-esteri este de 1746 cm^{-1} [26]; ea ocupă un loc intermediar între frecvențele din esterii acizilor aromatici cu alcooli saturați, $\text{Ar}-\text{COOR}'$ (1720 cm^{-1}) și esterii acizilor alifatici cu fenoli, $\text{R}-\text{COOAr}$ (1766 cm^{-1}). Această se explică prin competiția ce are loc între cele două inele aromatice la conjugarea cu electronii neparticipanți ai oxigenului din grupa ester [26].

6. *Esterii acizilor nesaturați cu duble legături*. Efectul exercitat de dubla legătură asupra vibrației grupei $-\text{COOR}'$ depinde de poziția dublei legături față de această grupă.

Esterii acizilor α, β -nesaturați, cu dublă legătură învecinată cu grupa COOR , au frecvența ν_{CO} mai joasă decât cei saturați. Valoarea

medie a acestei frecvențe este de 1720 cm^{-1} [4, 11, 32 — 35]. În tabela III.186 sînt redată frecvențele caracteristice ale cîtorva esteri α,β -nesaturați.

Tabela III.186

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în esteri α,β -nesaturați [33]

Esterul	Izomerul (C=C)	νCO (în CS_2)	$\nu\text{C}=\text{C}$ (în CCl_4)	Deformații CH în afara planului (în CS_2)	
				<i>trans</i>	<i>cis</i>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$		1718			
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans</i>	1726	1659	969	—
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis</i>	1721	1644	—	812
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans-trans</i>	1716	1642 1614	995, 943	—
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis-trans</i>	1715	1634 1598	990 951 936	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans-cis</i>	1715	1639 1597	996 958 938	832
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis-cis</i>	1715	1623 1587		821
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans</i>	1719	1615	959	—
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis</i>	1733	1612	—	812
		1718			

Scăderea frecvenței se atribuie conjugării dintre grupa COOR' și dubla legătură α,β .

Extinderea sistemului de duble legături conjugate provoacă o scădere neînsemnată a frecvenței νCO față de cea determinată de dublă legătură α,β -conjugată cu grupa COOR' .

Intensitatea benzii $\nu\text{C}=\text{O}$ variază puțin cu natura sistemului nesaturat.

În esterii α,β -nesaturați conjugăți, grupa $-\text{COOR}'$ este coplanară cu dubla legătură $\text{C}=\text{C}$. Moleculele pot adopta configurații *s-cis* sau *s-trans*. Datorită acestui fapt, unii esteri au două absorbții νCO [36].

7. *Esterii acizilor nesaturați cu triplă legătură.* În esterii α,β -nesaturați conjugăți, cu triplă legătură, frecvența νCO scade la aproximativ 1717 cm^{-1} . La extinderea sistemului de triple legături are loc o creștere slabă a frecvenței, spre deosebire de esterii nesaturați cu duble legături. În tabela III.187 sînt redată frecvențele caracteristice ale unor esteri acetilenici [33].

Tabela III.187

Frecvențe caracteristice ale esterilor acetilenici [33]

Esterul	Frecvența, cm^{-1}		
	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$ (în CCl_4)	νCO (în CS_2)	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR}$ (în CS_2)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$		1719	750
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$	2242	1718	748
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$	2260 2190	1716	740
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{COOCH}_3$	2210 2125	1721	740

8. *Esterii acizilor dicarboxilici.* Esterii acizilor dicarboxilici saturați au frecvența νCO normală de 1740 cm^{-1} [5, 18, 37, 38]. În esterul malonic, în care cele două grupe carboxil sînt legate de același atom de carbon, are loc

o scindare a benzii datorită fie cuplării vibrațiilor simetrice și asimetrice, fie unui cuplaj prin rezonanță cu o armonică; în spectrul infraroșu cele două benzi apar la 1740 și 1757 cm^{-1} [38].

Începînd de la acizii ω -dicarboxilici cu patru atomi de carbon apare o singură absorbție $\nu\text{C}=\text{O}$. Esterul dietil-succinic absoarbe la 1743 cm^{-1} , iar dietil-adipic, la 1738 cm^{-1} (tabela III.188).

Nu se observă diferențe mari între frecvențele înregistrate la acizii în stare lichidă și solidă [37].

În esterii dimetilici, frecvențele νCO sînt mai înalte la termenii cu număr par, decît la cei cu număr impar de atomi de carbon (face excepție esterul oxalic). Comportarea este similară cu cea observată la acizii monocarboxilici (1705 cm^{-1} în catene C_{12} , C_{14} , C_{16} etc. și 1698—1701 cm^{-1} în catene C_{11} , C_{13} , C_{15} etc.) [14].

În tabela III. 188 s-au redat frecvențele νCO ale esterilor metilici și etilici din seria omologă a acizilor dicarboxilici saturați [37].

Tabela III.188

Frecvențe νCO (cm^{-1}) în esterii acizilor dicarboxilici saturați [37]

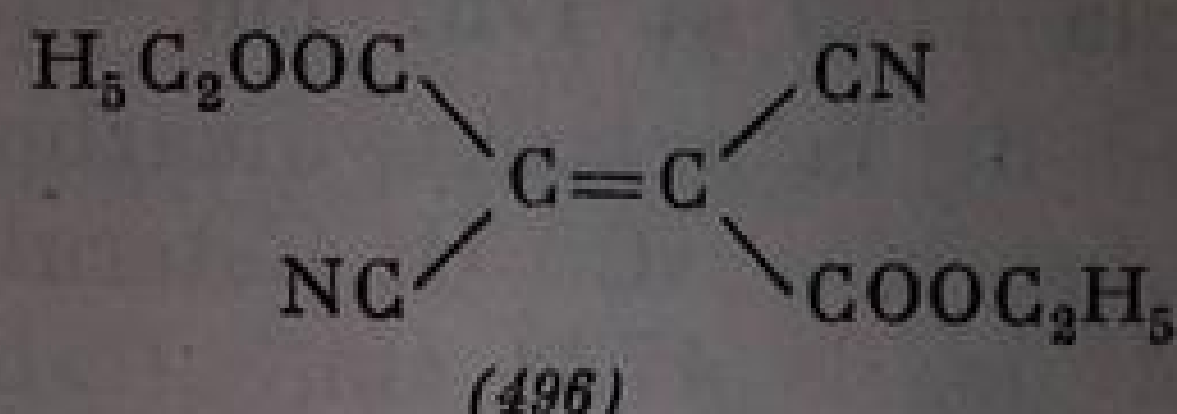
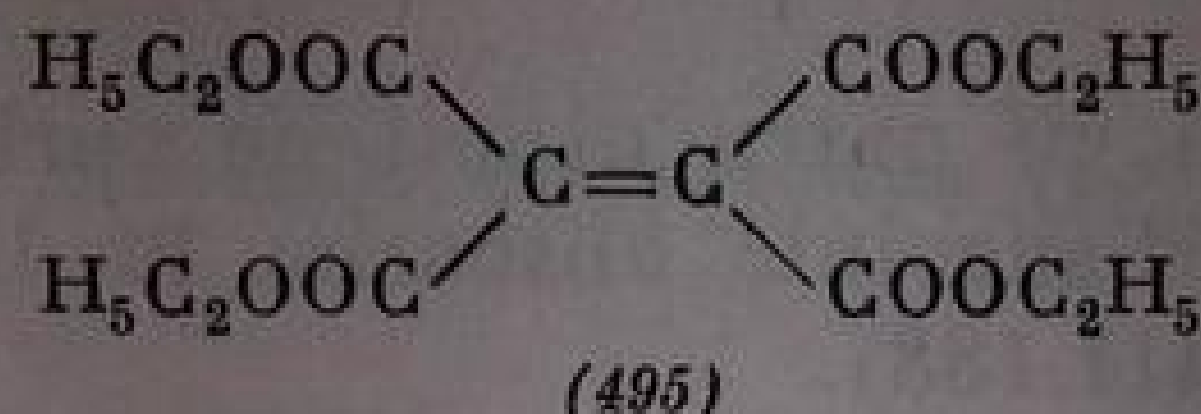
Esterul acidului	Dimetilic			Dietilic		
	Cristalizat	Lichid	$\Delta\nu$	Cristalizat	Lichid	$\Delta\nu$
Oxalic	—	—	—	—	1754, 1744	—
Malonic	—	1750, 1768	—	—	1750, 1764	—
Succinic	1742	1751	+9	1743	1753	+10
Glutaric	1740	1749	+9	1730	1741	+11
Adipic	1754	1752	-2	1738	1749	+11
Pimelic	1740(1741)	1749	+9	1738(1744)	1739	+1
Suberic	1751	1749	-2	1743	1741	-2
Acelaic	1745	1743	-2	1750	1745	-5
Sebacic	1750	1755	+5	1740	1747	+7
Decan-dicarboxilic	1753	1753	0	1745	1733	+12

Frecvența νCO medie în esterii metilici cu un număr par de atomi în catenă ($n \geq 4$) este, în stare cristalină, de 1750—1754 cm^{-1} , iar în stare lichidă, 1749—1755 cm^{-1} ; esterii cu număr impar de atomi ($n \geq 3$) absorb la 1740—1745 cm^{-1} în stare cristalină și la 1743—1749 cm^{-1} în lichid.

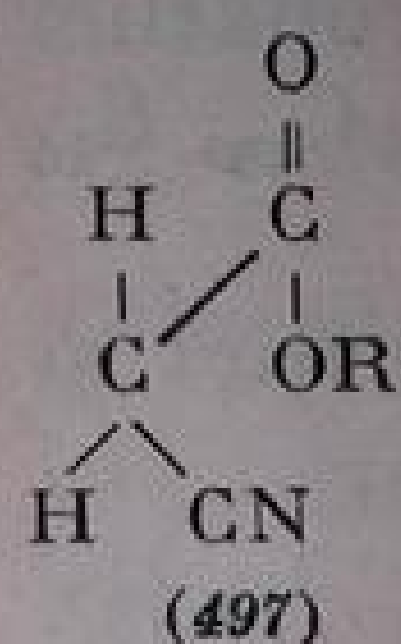
La esterii etilici limitele sînt mai largi: 1738—1750 cm^{-1} (cristalin, n par), 1733—1753 cm^{-1} (lichid, n par), 1730—1750 cm^{-1} (cristalin, n impar) și 1739—1745 cm^{-1} (lichid, n impar) [37].

La esterii acizilor nesaturați cu grupele carboxil legate direct de dubla legătură, frecvența νCO crește cu aproximativ 5 cm^{-1} față de esterii monocarboxilici α,β -nesaturați. Esterul fumaric absoarbe la 1727 cm^{-1} (în CCl_4), iar esterul maleic are o frecvență puțin mai înaltă (1734 cm^{-1}). Frecvența mai înaltă din esterul maleic se atribuie, ca și în cazul acidului, dispariției conjugării prin devierea de la coplanaritate a grupelor COOR și $\text{C}=\text{C}$, datorită unui efect steric secundar [39]. În acest caz, frecvența se apropie de cea din compușii neconjugați. Același efect se observă și în alte cazuri. De exemplu, spectrul tetracarboxi-etilenei (495) are două benzi: la 1739 și 1750 cm^{-1} .

(în CCl_4) cu frecvențe foarte apropiate de ale analogului saturat, tetracarbetoxi-etanolul, care absoarbe la 1742 și 1751 cm^{-1} .



În 1,2-dician-1,2-dicarbetoxi-etilenă (496), numai frecvența grupei CN se micșorează; frecvența νCO are valoarea normală din esterii saturați. Acest fenomen s-a atribuit faptului că numai grupa CN coplanară cu $\text{C}=\text{C}$ se conjugă cu dubla legătură, iar grupele COOR' ies din acest plan [38].



În esterul cian-acetic, $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOR}$, frecvența grupei $\text{C}=\text{O}$ este de 1756 cm^{-1} în dizolvanți nepolari (CCl_4) și 1750 cm^{-1} în acetonitril [40]. Prin analogie cu cele arătate la esterii α -halogenați (v. acolo), creșterea frecvenței se atribuie efectului $-I$ al grupei $\text{C}\equiv\text{N}$. Moleculei esterului cian-acetic i s-a atribuit o conformație *sin* intercalată (497).

9. *Esterii acizilor α -halogenați*. Prezența unui atom de halogen, electronegativ, în poziția α față de grupa COOR' , provoacă o creștere a frecvenței vibrației $\text{C}=\text{O}$ față de esterii nesubstituiți. Frecvența cea mai înaltă se întâlnește la derivații fluorurați; ea scade o dată cu micșorarea electronegativității atomului de halogen. Față de acetatul de metil, cu frecvența de 1740 cm^{-1} (soluție în CCl_4 sau lichid), în esterul triclor-acetic frecvența crește la 1770 cm^{-1} , iar în esterul trifluor-acetic, la 1789 cm^{-1} (tabela III.189) [4, 8, 12, 41].

Tabela III.189

Frecvențe caracteristice în acetat de etil α -halogenat (film lichid) [41]

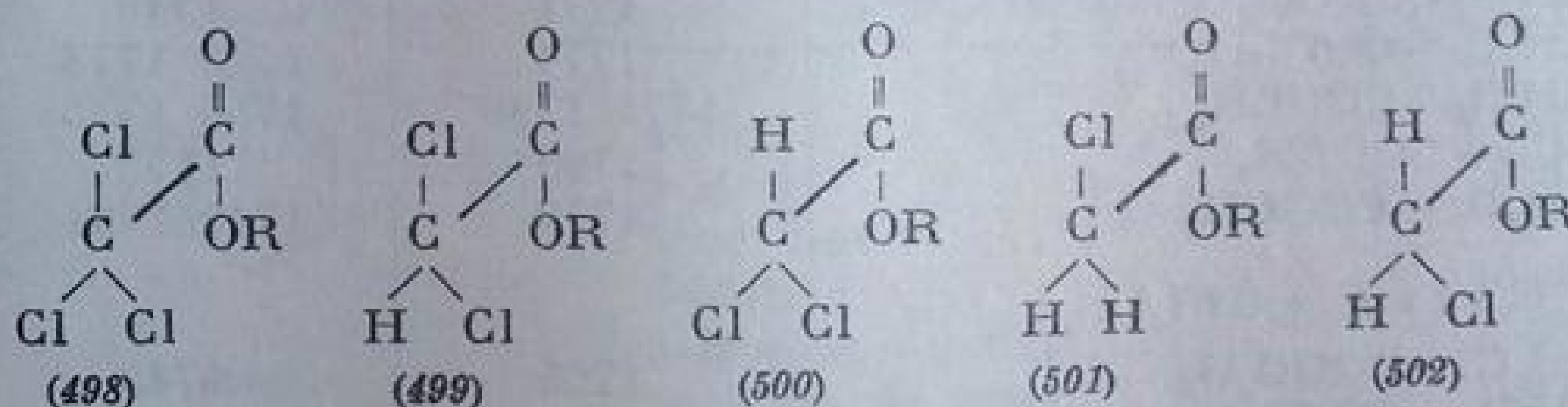
Esterul ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$)	Frecvența, cm^{-1}			
	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{Cl}$	$\nu\text{C}-\text{Br}$
CH_3-COOR	1740	1236 1245	—	—
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOR}$	1740	1281	—	553
$\text{CHBr}_2-\text{COOR}$	1753 1739	1268 1278	—	583 598 lat
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOR}$	1753	1288 1311	697	—
$\text{CHBrF}-\text{COOR}$	1754	1284	—	594
$\text{CHClF}-\text{COOR}$	1754	1276 1290	731	—
$\text{CHCl}_2-\text{COOR}$	1758	1268 1302	719	—
$\text{CHBrCl}-\text{COOR}$	1758 1742	1265 1266	—	—
CCl_3-COOR	1770	1310 1266	—	—
$\text{CH}_2\text{F}-\text{COOR}$	1778 1750	1290 ¹⁾	—	—
CHF_2-COOR	1770	—	—	—
CF_3-COOR	1789	—	—	—

¹ Neobservarea a două benzi se datorește determinării în film care face să dispară forma mai puțin polară [2].

Creșterea frecvenței se datorește, pe de o parte, efectului $-I$, iar pe de altă parte, efectului de câmp exercitat de atomul de halogen asupra atomului de oxigen polarizabil [8] (v. Compușii carbonilici și acizi α -halogenați).

În studiile comparative ale acetaților de etil și metil mono-, di- și trihalogenați, în stare gazoasă, lichidă și în soluție, s-a remarcat că unii prezintă

două benzi νCO , iar alții, numai una. Dedublarea benzii νCO în compuși cu un atom de halogen în poziția α față de grupa $\text{C}=\text{O}$ s-a atribuit prezenței mai multor izomeri conformaționali [8, 12, 42]. Esterul tricloracetic, care are trei atomi identici la atomul de carbon din poziția α față de grupa COOR' , prezintă în fază de vapori o singură bandă de absorbție la 1784 cm^{-1} iar în soluție de tetraclorură de carbon sau în stare lichidă, la 1770 cm^{-1} [12, 41]. În conformația acestui compus (498) (ca și în esterul nesubstituit) există în mod obligator un atom de clor învecinat (*cis*) cu grupa $\text{C}=\text{O}$, iar ceilalți doi atomi ocupă, într-un decalaj de 120° , poziții electrostatic echivalente [12].



În spectrele esterilor difluor-, diclor- și dibrom-acetici apar două benzi distanțate între ele cu $18\text{--}25\text{ cm}^{-1}$, atât în fază de vapori cât și în soluție [8, 12, 40, 41, 43]. Această dedublare a fost atribuită prezenței celor doi izomeri conformaționali (499) și (500) în echilibru [8, 12, 40, 43]. Frecvența mai înaltă aparține conformației mai polare (499) cu un atom de clor *cis* față de atomul de oxigen, iar frecvența mai joasă, conformației (500) [8]. Distanțarea între cele două benzi pare independentă de temperatură; în schimb, intensitatea absorbției cu frecvența mai înaltă scade în stare de vapori [12]. Frecvența conformației (499) se apropie de frecvența νCO din esterul tricloracetic, în timp ce frecvența joasă coincide cu cea din esterul acetic (metilic, respectiv etilic) (tabela III.190).

La monoclor- și monobrom-acetatul de metil, respectiv de etil, în faza de vapori [12] sau în stare lichidă [41], se observă o singură bandă la 1774 , respectiv 1770 cm^{-1} , în regiunea νCO . În soluție de tetraclorură de carbon apar câte două benzi: la 1749 și 1773 cm^{-1} în monoclor-acetatul de metil [8, 12, 40] și la 1749 și 1764 cm^{-1} în monobrom-acetatul de metil [12]. Neobservarea în unele lucrări a celei de-a doua benzi (cu frecvența mai joasă) în spectrele determinate în fază de vapori sau în stare lichidă se atribuie fie dispariției totale, fie prezenței în proporție prea mică a unuia dintre izomeri. Se atribuie și aici absorbția cu frecvență mai înaltă conformației (501), iar cealaltă, conformației (502).

Studiul intensității benzilor în diferiți dizolvanți [40] și la diferite temperaturi [43] a adus unele indicații despre contribuția factorului steric și a efectului inductiv la distribuția izomerilor în echilibru. Efectul inductiv —*I* nu are influență asupra intensității, dar determină frecvența absorbției [8, 12].

În esterii acizilor *orto*-halogeno-benzoici [31, 44—46] apar două absorbții νCO , atribuite izomerilor conformaționali (503) și (504). Intensitatea benzii cu frecvență mai înaltă crește în acetonitril (dizolvant mai polar) (tabela III.191).

Tabela III.190

Freevențe νCO în esterii α -halogenați [12]

Esterul	νCO , cm^{-1}	
	Vapori	Soluție în CCl_4
Ester metilic		
$\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$	1771	1749
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOCH}_3$	1774	1749 1773
$\text{CHCl}_2-\text{COOCH}_3$	1771 1798	1755 1775
$\text{CCl}_3-\text{COOCH}_3$	1790	1775
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOCH}_3$	1770	1749 1764
Ester etilic		
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1765	1743
$\text{CHCl}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1766	1742 1767
$\text{CCl}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1784	1770
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1763	1743 1761
$\text{CHBr}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1757 1780	1742 1764
Ester alilic		
$\text{CH}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1768	1745
$\text{CHCl}-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1765	1746 1768
$\text{CHCl}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1763 1786	1752 1772
$\text{CCl}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1784	1770

Tabela III.191

Freevențe νCO (cm^{-1}) în benzoat de metil *o*-substituit [31]

Substituentul	CCl_4		<i>n</i> -Hexan		CH_3CN	
	νCO	ϵ	νCO	ϵ	νCO	ϵ
<i>o</i> - OCH_3	1736	430	1745	395	1731	505
	1718	265	1723	305	(1709) ¹	105
<i>o</i> -F	1741	315	1749	260	1733	520
	1726	510	1731	425	1723	425
<i>o</i> -Cl	1744	410	1750	465	1736	480
	1727	240	1733	285	1724 ¹	(120)
<i>o</i> -Br	1744	465	1750	550	1737	535
	1727	(195)	1735	240	1729	(135)
<i>o</i> -J	1740	550	1746	630	1733	540
	1727 ¹	(160)	1736 ¹	(200)	1725	(85)
<i>o</i> - NO_2	1747	710				
H	1730	900	1735	1035	1724	790

¹ Umăr; între paranteze, valori apreciate.

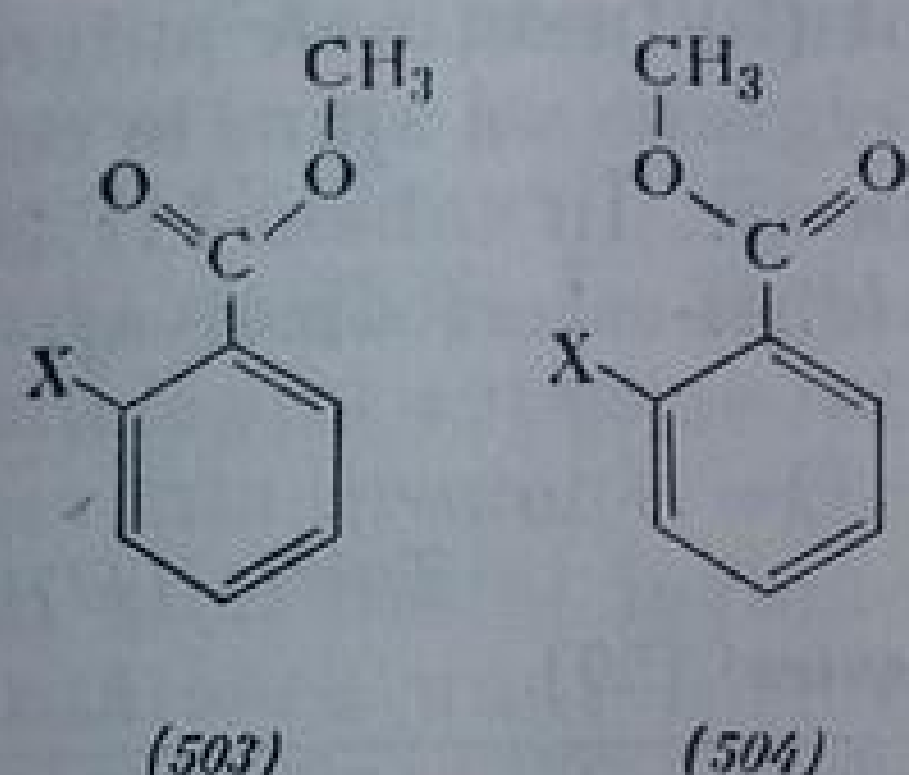
Prin analogie cu esterii alifatici α -halogenați s-a atribuit banda cu frecvență mai înaltă formei mai polare (503) în care vectorii dipolului $\text{C}=\text{O}$ și $\text{C}-\text{X}$ sînt paraleli. Cealaltă absorbție aparține conformației (504).

10. *Esterii hidroxi-acizilor*. În esterii acidului salicilic, grupa $\text{C}=\text{O}$ formează legături de hidrogen intramoleculare (chelatrice) cu hidroxilul fenolic și frec-

vența scade la 1684 cm^{-1} ; deplasarea față de benzoatul de metil (1730 cm^{-1}) este de -46 cm^{-1} [28]. Prezența unor grupe alchil în nucleu, în poziții care nu interferează cu sistemul chelatic, nu modifică frecvența acestei grupe. Substituenții din pozițiile 3 și 6 fac însă ca frecvența să scadă; valoarea deplasării este dependentă de volumul substituentului. În tabela III.192 s-au introdus, pentru comparație, și esterii metilic și *terț*-butilic, nesubstituiți.

Tabela III.192

Frecvențe νCO și νOH (cm^{-1}) în esterii metilici ai acidului salicilic substituit



Substituentul	νCO (în CCl_4)	νOH chelatic (în CCl_4)
4-Metil	1681	3200
3-Metil	1681	3195
3- <i>terț</i> -Butil	1676	(3110)
6-Metil	1671	3120
3-Izopropil-6-metil	1663	(3040)
Salicilat de metil	1684	3210
Salicilat de <i>terț</i> -butil	1674	3180

Un *orto*-efect asemănător se observă și la alți esterii ai *o*-hidroxi-acizilor aromatici cu substituenți învecinați cu grupa chelatică. De exemplu, esterul acidului 9-hidroxi-fenantren-10-carboxilic absoarbe la 1649 cm^{-1} , frecvență mult mai joasă decât în structuri aromatice normale (nechelatizate) [29, 47].

Esterii hidroxi-acizilor nesaturați apar în formele enolice ale esterilor β -cetonici, care au de asemenea structuri chelatice (v. acolo).

b. Alte frecvențe caracteristice ale esterilor.

Spectrele esterilor acizilor carboxilici prezintă o bandă intensă între 1150 și 1280 cm^{-1} [11, 48, 49], însoțită de una sau de mai multe benzi, mai mult sau mai puțin intense, între 1000 și 1300 cm^{-1} . Benzile au fost asociate cu diferite moduri de vibrație cuplate ale legăturilor

$\text{C}=\text{O}$ și $\text{O}-\text{R}'$ din grupa COOR' [11, 50].

În acetați, banda intensă de la 1240 cm^{-1} este scindată în numeroase cazuri. Această scindare a fost atribuită prezenței mai multor izomeri conformaționali [48, 50, 51].

În tabela III.193 se arată regiunile în care apar frecvențele caracteristice ale legăturilor $\text{C}=\text{O}$ în diferite tipuri de esterii [49].

Din studiul poziției și intensității benzilor din această regiune se constată unele particularități utile pentru identificări [50].

Tabela III.193

Frecvențele $\nu\text{C}=\text{O}$ în esterii acizilor carboxilici [49]

Ester, $\text{R}'=\text{alchil, sterol}$	$\nu\text{C}=\text{O}\text{ cm}^{-1}$
$\text{H}-\text{COOR}'$	1175—1185 ¹
$\text{R}-\text{COOR}'$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ etc.)	1185—1190
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOR}'$	1200
$\text{CH}_3-\text{COOR}'$	1232—1257
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOR}'$	1270
$\text{CH}_3-\text{COOCH}=\text{CHR}$	1096—1159
$\text{R}-\text{COOCH}_3$	1155—1173
$\text{HlgCH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1260—1310
$\text{Hlg}_2\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1265—1278

¹ După [50], $1150-1220\text{ cm}^{-1}$.

Formiatul de metil are o pereche de benzi, notate cu *a* și *b* în tabela III.194, între circa 1150—1220 cm^{-1} ; cele două componente se deplasează împreună la lungirea catenei. În general, banda cu frecvență mai joasă este mai puțin intensă, iar intensitatea relativă a ambelor scade de-a lungul seriei. În acetat pare să existe o singură bandă, dar la o examinare mai atentă apar două componente; cea cu frecvență mai înaltă este foarte slabă în acetat de metil, dar intensitatea ei crește în seria omologă. În propionatul de metil scindarea este clară, iar în butiratul și izobutiratul de metil apar mai mult de două benzi.

Prin faptul că diferiți dizolvanți influențează diferit (în funcție de puterea lor de asociere) evoluția intensității benzilor din această regiune s-a ajuns la concluzia că la vibrațiile respective ia parte și grupa carbonil. În tabela III.194 se dau frecvențele și intensitățile absolute ale unor alchil-esteri dizolvați în acetonitril [50].

Tabela III.194

Frecvențe și intensități absolute¹ ale unor alchil-esteri [50]

Esterul	<i>va</i>		<i>vb</i>		Total $A \cdot 10^8$
	cm^{-1}	$A \cdot 10^8$	cm^{-1}	$A \cdot 10^8$	
Formiat de metil	1161	54,3	1214	92,5	147
Formiat de etil	1155	30,5	1195	140,0	170
Formiat de butil	1151	14,4	1186	162,0	176
Acetat de metil	1253	133,0	1288	10,6	144
Acetat de etil	1249	(147)	1273	(19)	166
Acetat de amil	1246	(76,5)	1260	(86)	163

¹ *A* este exprimat în $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (v. p. 144).

Esterii metilici prezintă între 1350 și 1500 cm^{-1} trei benzi: una intensă la 1436—1438 cm^{-1} și două benzi mai slabe, la 1420—1427 și 1360—1362 cm^{-1} [49]. Banda de la 1436—1438 cm^{-1} dispare la deuterare; ea a fost atribuită vibrației δCH_3 din grupa ester COOCH_3 . Banda cu frecvența de 1420 cm^{-1} a fost atribuită vibrației de forfecare a grupei CH_2 învecinate cu grupa COOCH_3 . Banda de la 1378 cm^{-1} aparține probabil grupei CH_3 terminale din catena alcanică a acizilor alifatici.

Lactone

Fiind esteri intramoleculari ai hidroxi-acizilor, lactonele prezintă absorbțiile caracteristice ale esterilor. Deplasarea frecvenței νCO , raportată la valorile din esterii saturați, este dependentă de mărimea inelului lactonic [52—55]. În tabela III.195 s-a redat diferența ($\Delta\nu\text{CO}$) între frecvențe νCO din lactone cu inele de 4—7 atomi și frecvența νCO din esterii alifatici saturați.

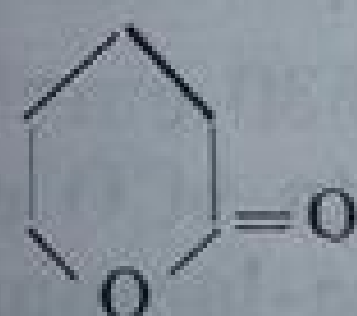
Tabela III.195

Efectul mărimii inelului asupra frecvenței νCO în lactone [53,54]

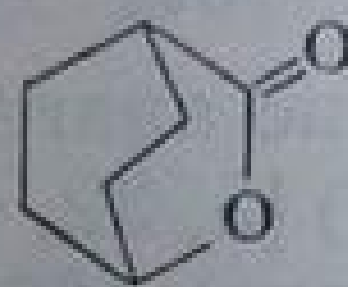
Numărul atomilor de carbon din inel	4	5	6	7	Esteri alifatici saturați
Frecvența medie	1818	1770	1740	1727	1735
$\Delta\nu$ în lactone monociclice	+83	+40	+5	—8	—
$\Delta\nu$ în lactone biciclice	—	+29	+4	—	—

Creșterea frecvenței ν_{CO} în inelul de cinci și patru atomi este considerată ca efect al modificărilor hibridizării atomului de carbon din grupa $\text{C}=\text{O}$ [53]. În lactonele cu inel de șase atomi, frecvența este aproape normală. Prin micșorarea inelului, ca și la analogii carboxilici (v. inele mici), legătura carbon-oxigen dobândește un caracter s mai pronunțat, ceea ce duce la mărirea constantei de forță, respectiv a frecvenței legăturii. Scăderea frecvenței în inelul de șapte atomi se poate interpreta printr-o micșorare a ordinului legăturii $\text{C}=\text{O}$, în urma aceluiași efect [53, 56].

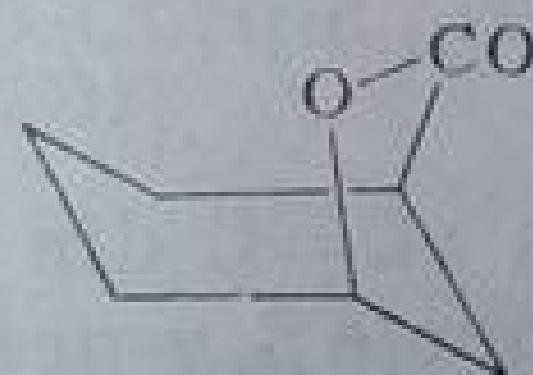
a. **δ -Lactone.** Vibrația grupei $\text{C}=\text{O}$ din δ -lactone saturate are loc la aceleași frecvențe ca în esterii alifatici saturați [54, 57]; media frecvențelor este de $1733\text{--}1739\text{ cm}^{-1}$ [57]. De exemplu, δ -valerolactona (505) absoarbe la 1740 cm^{-1} (în CCl_4) [53]. În lactonele cu structuri policiclice din clasa sterolilor, frecvențele sînt cuprinse între 1737 și 1747 cm^{-1} [58]. În sisteme biciclice cu punte frecvența grupei $\text{C}=\text{O}$ din lactonă ia valoarea corespunzătoare inelului celui mai mic. Astfel lactonele biciclice [2,2,2] au frecvența δ -lactonelor, corespunzătoare unui inel de șase atomi; 2-oxa-biciclo-[2,2,2]-octan-3-ona (506) absoarbe la 1739 cm^{-1} [53].



(505)



(506)

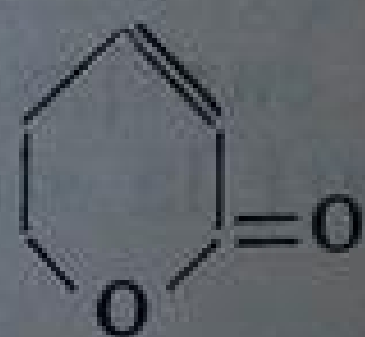


(507)

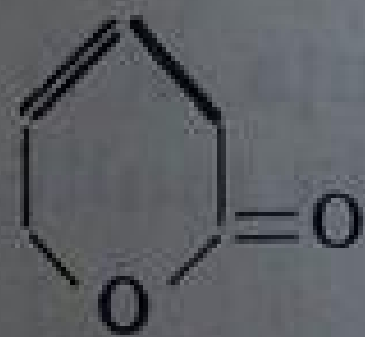
Lactonele oxa-biciclo-[3,2,1]octanice, de exemplu (507) conțin un inel de cinci și un inel de șapte atomi; frecvența ν_{CO} corespunde inelului de cinci atomi, γ -lactonic.

Într-o serie de spirolactone tensionate din clasa sterolilor s-au obținut frecvențe între 1786 și 1793 cm^{-1} [48].

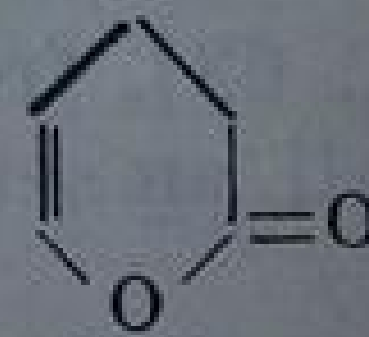
În δ -lactonele nesaturate, frecvența ν_{CO} depinde de poziția dublei legături față de grupa $\text{C}=\text{O}$ [59]. În lactone α,β -nesaturate (508) frecvența scade ca și în esterii α,β -nesaturați, la $1708\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ (uneori banda este scindată; v. γ -lactone); frecvența revine la normal în compușii neconjugați (509) care absorb între 1725 și 1740 cm^{-1} . Prezența dublei legături în vecinătatea oxigenului alcoolic al moleculei mărește frecvența (ca și la esterii alcoolilor vinilici, v. acolo); lactonele de tipul (510) absorb la $1770\text{--}1775\text{ cm}^{-1}$.



(508)



(509)



(510)

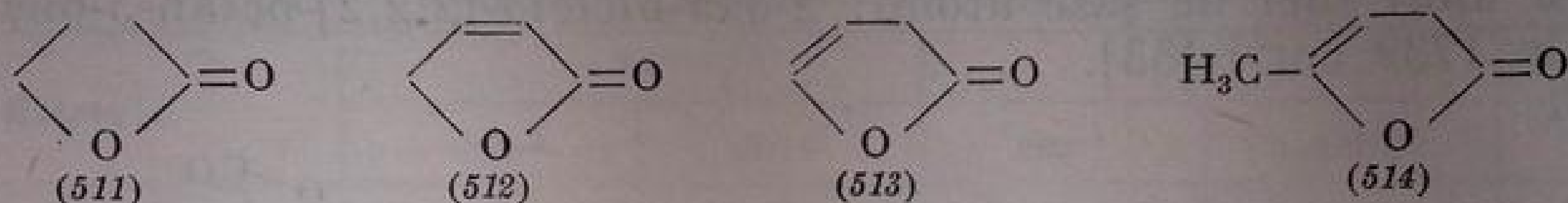
Cumarina are frecvența ν_{CO} la $1695\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ în cloroform [60] și la 1730 cm^{-1} în ulei de parafină [61]. Aceeași frecvență apare în 4-hidroxi-cumarine; absorbția compușilor hidroxi-cumarinici substituiți în poziția 3 este deplasată pînă la $1704\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ [62, 63].

Alte vibrații caracteristice din δ -lactone. Vibrațiile de deformare ale grupei CH_2 din poziția α față de grupa $\text{C}=\text{O}$ dau loc la absorbții între 1418 și 1422

cm^{-1} ; grupa CH_2 din poziția α față de oxigen absoarbe la 1400 cm^{-1} [58]. Frecvența vibrației $\nu\text{C}=\text{O}$ apare la $1220\text{--}1240 \text{ cm}^{-1}$ [57].

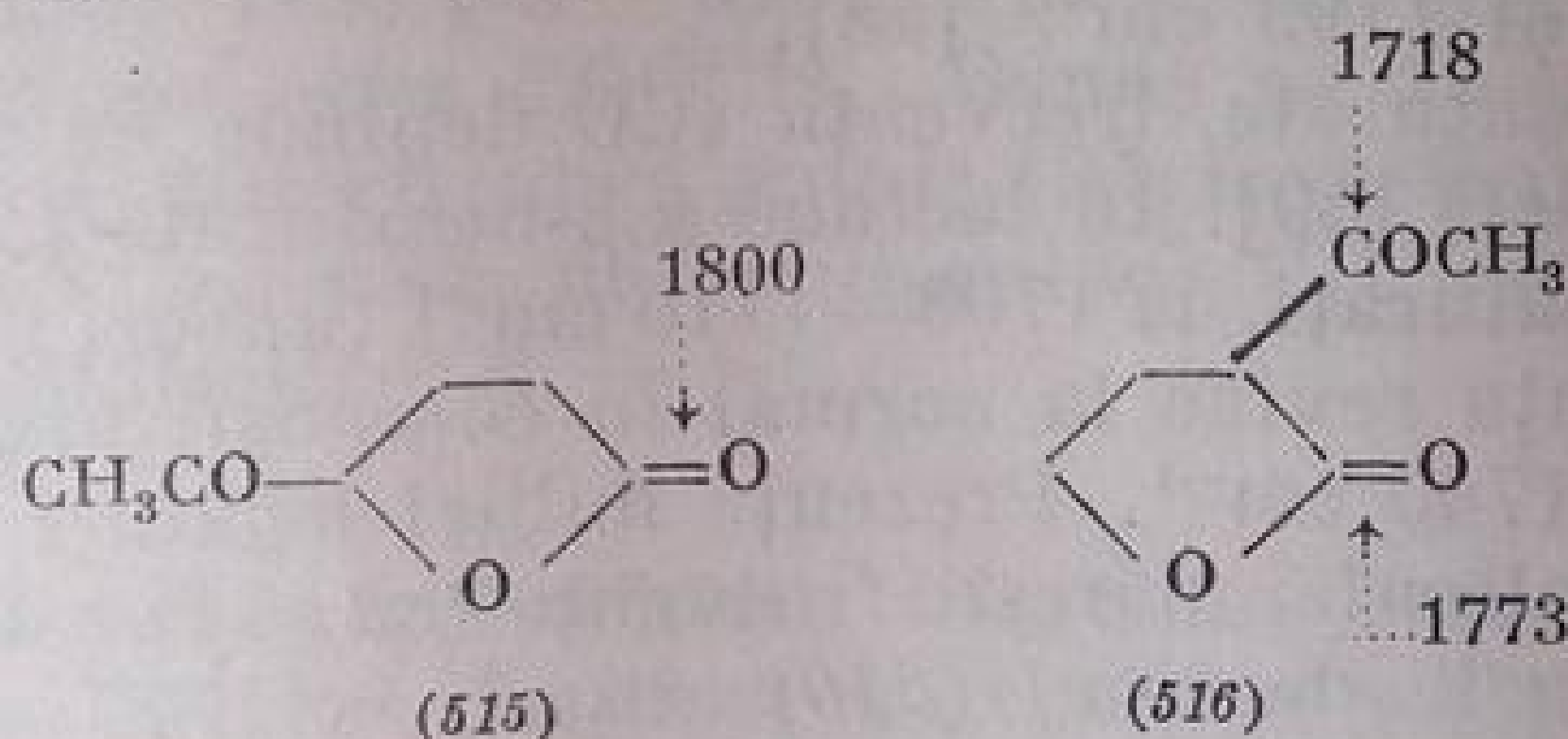
b. γ -Lactone. Frecvența νCO din γ -lactonele saturate este cu $35\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ mai înaltă decât în δ -lactone [52, 53, 54]. Cauza măririi frecvenței a fost arătată mai înainte. γ -Butirolactona (511) absoarbe la 1775 cm^{-1} (în CCl_4) [5, 53]. Frecvența variază puțin cu natura dizolvantului și cu starea de agregare a probei; astfel γ -lactonele absorb la $1775\text{--}1790 \text{ cm}^{-1}$ în tetraclorură de carbon, la $1770\text{--}1785 \text{ cm}^{-1}$ în cloroform și la 1770 cm^{-1} în stare solidă [58].

γ -Lactonele α,β -nesaturate (512) (și unele δ -lactone α,β -nesaturate) au banda νCO scindată în două componente de intensități inegale cu frecvența de 1785 și 1755 cm^{-1} (în CS_2). Intensitatea relativă a celor două benzi variază cu polaritatea dizolvantului și cu temperatura [64]. Se atribuie vibrației normale νCO banda de frecvență mai joasă (1755 cm^{-1}) [58]; cea de-a doua bandă a fost atribuită unei rezonanțe Fermi cu o armonică [65]. Intensitatea benzii cu frecvență mai înaltă scade la creșterea polarității dizolvantului [54].

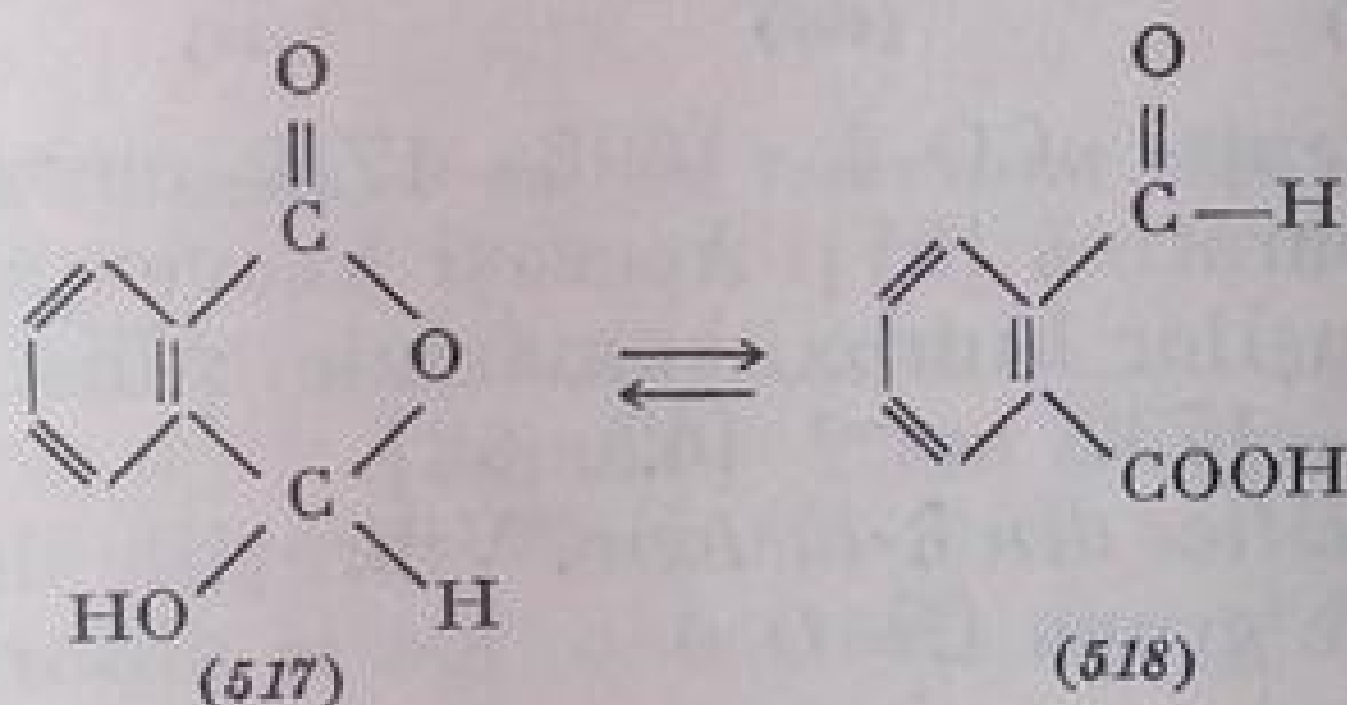


Absorbția $\nu\text{C}=\text{C}$ din aceste lactone apare la $1620\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$ [58].

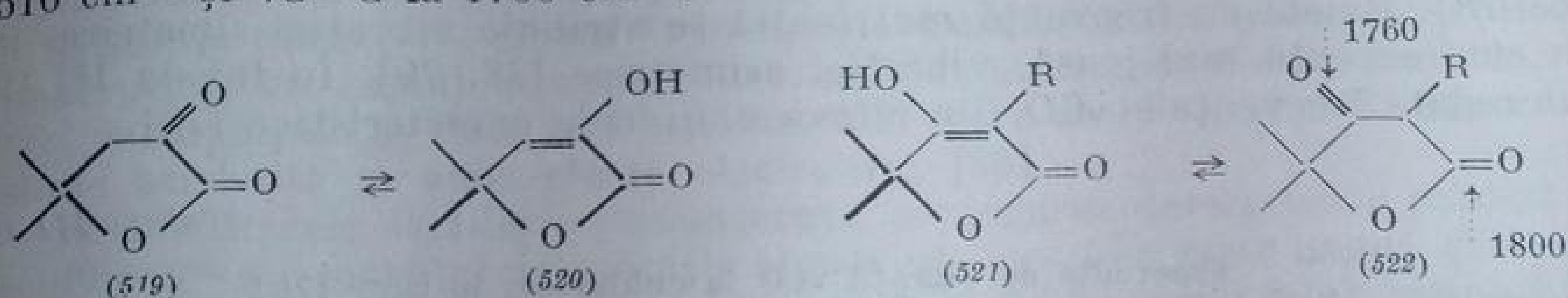
În γ -lactonele β,γ -nesaturate (513) [5, 32, 65] frecvența νCO este de 1800 cm^{-1} (corespunzătoare unei enol-lactone) [66]. α -Angelica-lactona (514) absoarbe la 1799 cm^{-1} [66]. γ -Lactonele substituite cu grupe electronegative în poziția γ au de asemenea frecvențe $\nu\text{C}=\text{O}$ mai înalte (1800 cm^{-1}). Efectul $-I$ al grupei $\text{C}=\text{O}$ din vecinătatea oxigenului rezultă din compararea celor două acetil- γ -butirolactone izomere, (515) și (516); frecvența νCO din inelul lactonic este de 1800 cm^{-1} în (515) și de 1773 cm^{-1} în (516); grupa CO din restul acetil absoarbe la 1718 cm^{-1} [5].



În ftalide (517) [67, 68], frecvența νCO este cuprinsă între 1750 și 1780 cm^{-1} . Spectrele infraroșii au servit în multe cazuri la stabilirea tautomeriei (517) \rightleftharpoons (518) [67, 69].

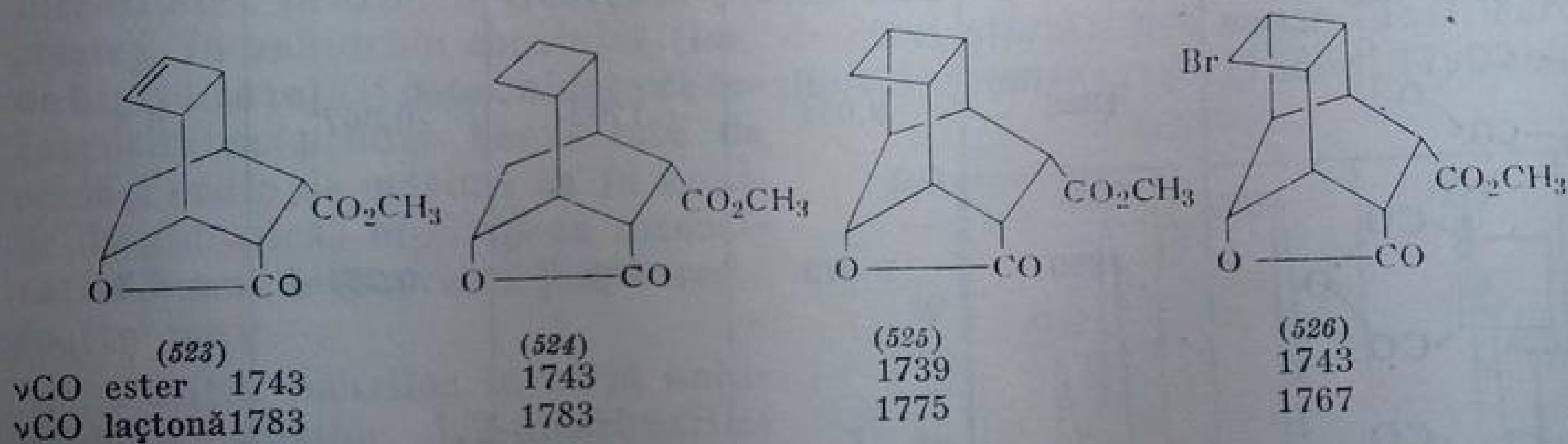


În lactonele acizilor γ -hidroxi- α -cetonici (α -ceto- γ -lactone) [70] de tipul (519), forma enolică (520) prezintă următoarele absorbții: νCO la 1760 cm^{-1} , νOH 3510 cm^{-1} și $\nu\text{C}=\text{C}$ la 1700 cm^{-1} .

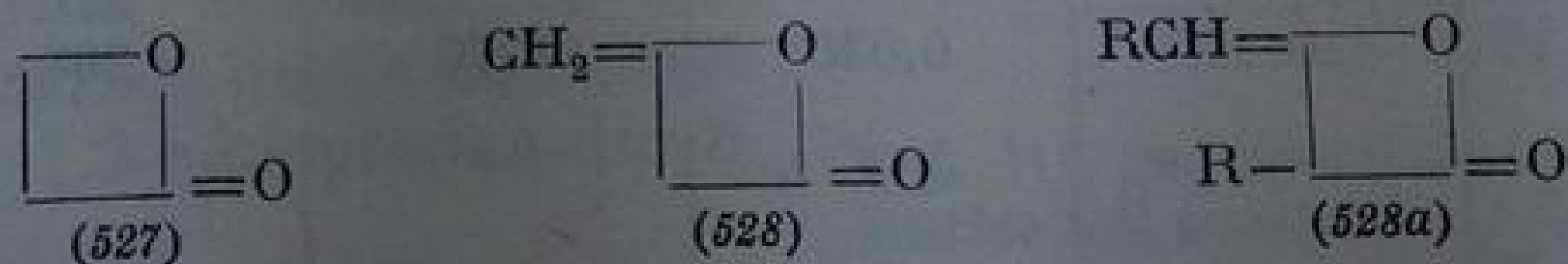


În spectrul acidului treonic se pot identifica absorbțiile ambelor forme tautomere (521) și (522) [54]. În forma cetonică (522), frecvența grupei CO din legătura lactonică este de 1800 cm^{-1} , iar νCO β -cetonic este de 1760 cm^{-1} (soluție în CH_2Cl_2). Forma enolică (521) are frecvența νCO la $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ în compuşii în care R nu este hidrogen; $\nu\text{C}=\text{C}$ apare la 1675 cm^{-1} când R = alchil și la 1630 cm^{-1} , când R = H. Absorbția νOH provoacă o bandă lată centrată la $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ (hidroxil chelatic) [71].

În lactonele (523)—(526) se pot distinge atât absorbțiile grupei CO lactonice, cât și cele corespunzătoare grupei CO ester [72].



c. **β -Lactone.** Frecvența νCO din β -lactone este cu aproape 100 cm^{-1} mai înaltă decât în esterii aciclici sau în δ -lactone. Această deplasare accentuată se atribuie modificării de hibridizare determinată de tensiunea din sistemul de patru atomi. β -Propiolactona (527) absoarbe la 1841 cm^{-1} în soluție de tetraclorură de carbon și la 1834 cm^{-1} în metanol [53]; $\Delta\nu\text{CO}$ de 7 cm^{-1} arată că tendința de a forma legături de hidrogen este mai mică la β -lactone decât la γ -lactone ($\Delta\nu\text{CO}=12\text{ cm}^{-1}$) sau δ -lactone ($\Delta\nu\text{CO}=15\text{ cm}^{-1}$) [73].



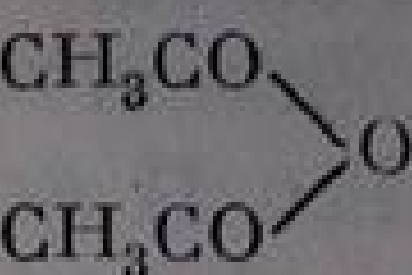
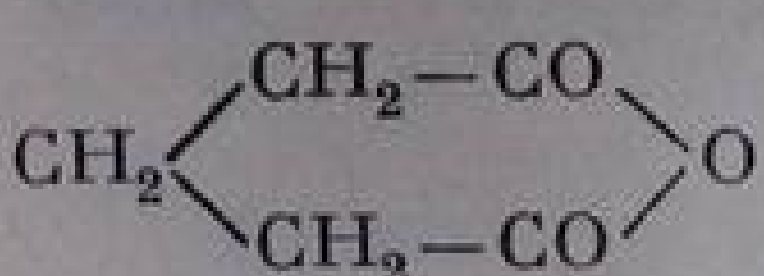
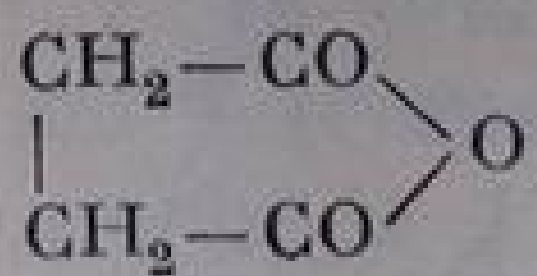
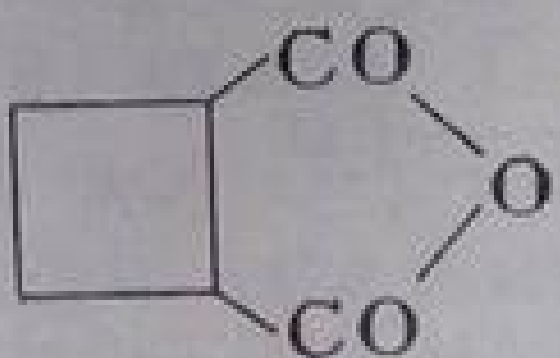
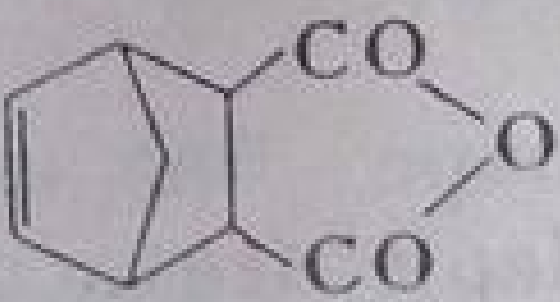
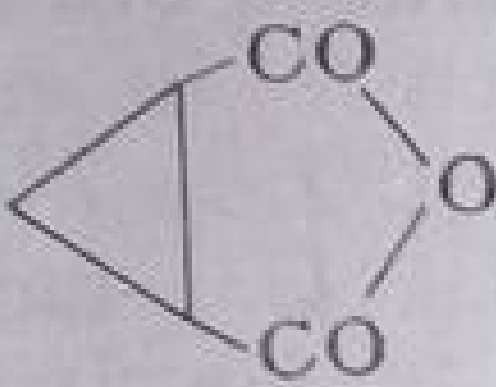
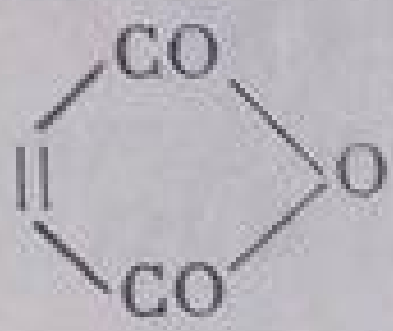
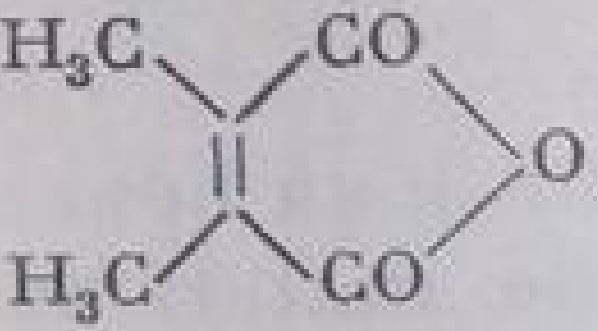
În dimerul cetenei (528), frecvența νCO crește; în spectru apar două benzi la 1900 și 1867 cm^{-1} (în CCl_4). Banda cu frecvență (neobișnuit de înaltă) de 1708 cm^{-1} se atribuie legăturii duble exociclice [74, 75]. În dimerii aldocetanelor cu structură lactonică (528a) benzile apar la 1910 , 1857 și 1710 cm^{-1} [75a].

c. ANHIDRIDE

Anhidridele acizilor carboxilici se caracterizează printr-un dublet în regiunea $1750-1850\text{ cm}^{-1}$, datorită vibrațiilor cuplate ale celor două grupe $\text{C}=\text{O}$ [76—78]. Banda cu frecvență mai înaltă se atribuie vibrației simetrice, iar cea cu frecvență mai joasă, vibrației asimetrice [78, 79]. În tabela III.196 sînt redată frecvențele νCO din cîteva anhidride caracteristice [78].

Tabela III.196

Frecvențe de vibrații νCO în anhidride, în cm^{-1} [78]

Anhidrida	Vibrația				Raportul $\frac{\text{D.O.asim}}{\text{D.O.sim}}$
	$\nu\text{CO sim}$	D.O. sim ²	$\nu\text{CO asim}$	D.O. asim ³	
	1825	0,150	1754	0,140	0,92
$(\text{R}-\text{CO})_2\text{O}^1$	1800—1825	0,150— 0,190	1740— 1760	0,140 0,150	0,81—0,9
	1812	0,065	1764	0,170	2,7
	1866	0,054	1792	0,367	6,8
	1859	0,042	1786	0,264	6,3
	1855	0,048	1783	0,362	7,6
	1862	0,048	1799	0,402	8,4
	1835	0,030	1770	0,268	9,0
	1812 (1845)	0,050	1757	0,460	9,2

¹ R = alchil.² D.O.sim = densitatea optică a benzii cu frecvența înaltă.³ D.O.asim = densitatea optică a benzii cu frecvența joasă.

La anhidridele aciclice ale acizilor carboxilici saturați, intensitatea celor două benzi ($1800\text{--}1825$ și $1740\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$) este aproape aceeași (raportul densităților optice este egal cu $0,8\text{--}0,9$) (v. tabela III.196).

Distanța mare ($70\text{--}80\text{ cm}^{-1}$) între cele două benzi nu poate fi explicată numai printr-un cuplaj mecanic între cei doi oscilatori $C=O$; teoretic, un astfel de cuplaj nu ar duce la o scindare mai mare de $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$. Separarea trebuie atribuită și unor efecte electronice [80].

În anhidridele acizilor α,β -nesaturați, conjugarea determină o scădere de $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ a frecvenței de vibrație simetrică; cea de-a doua bandă (vibrația asimetrică) își păstrează poziția; de exemplu anhidrida acidului crotonic are dubletul la 1780 și 1725 cm^{-1} [76]. Aceeași deplasare a benzii vibrației simetrice spre frecvențe mai joase are loc și la anhidridele aromatice: anhidrida benzoică absoarbe la 1789 cm^{-1} și 1727 cm^{-1} [76].

În anhidridele ciclice se observă că ciclizarea acționează în sens invers; ambele benzi se deplasează spre frecvențe mai înalte. Anhidridele cu inel de șase atomi, lipsite de tensiune, au o frecvență apropiată de cea din anhidridele alifatiche. Anhidrida glutarică absoarbe la 1812 și 1764 cm^{-1} . Raportul intensităților este însă deosebit de cel al anhidridelor aciclice; în timp ce intensitatea benzii cu frecvența joasă rămâne aproape aceeași ca în compușii aciclici, intensitatea benzii cu frecvență înaltă scade simțitor (raportul densităților crește). În anhidrida succinică (inel de cinci atomi), din cauza modificărilor de hibridizare [53] determinate de tensiune, frecvența crește (1866 și 1792 cm^{-1}). Intensitatea primei benzi este de același ordin de mărime ca în anhidrida glutarică, în timp ce intensitatea benzii de frecvență joasă crește foarte mult.

Poziția benzilor în seria anhidridelor acizilor 1,2-dicarboxilici (cu inel de cinci atomi de ex. anhidrida succinică substituită) nu este influențată simțitor de modul de substituție. Situația este aproximativ aceeași dacă sistemul succinic face parte dintr-un inel cicloalcanic (tabela III.196). Se observă, totuși, o creștere a frecvenței la trecerea de la anhidrida acidului *cis*-1,2-ciclobutan-dicarboxilic la anhidrida acidului *cis*-1,2-ciclopropan-dicarboxilic.

În anhidridele acizilor 1,2-dicarboxilici nesaturați, efectul conjugării și al ciclizării par să se compenseze și frecvențele dubletului se disting greu de ale anhidridelor aciclice. Anhidrida maleică absoarbe la 1835 și 1770 cm^{-1} , iar anhidrida dimetil-maleică, la 1812 și 1757 cm^{-1} [80]. Intensitățile celor două benzi au comportare analogă cu ale anhidridei succinice. Substituția la

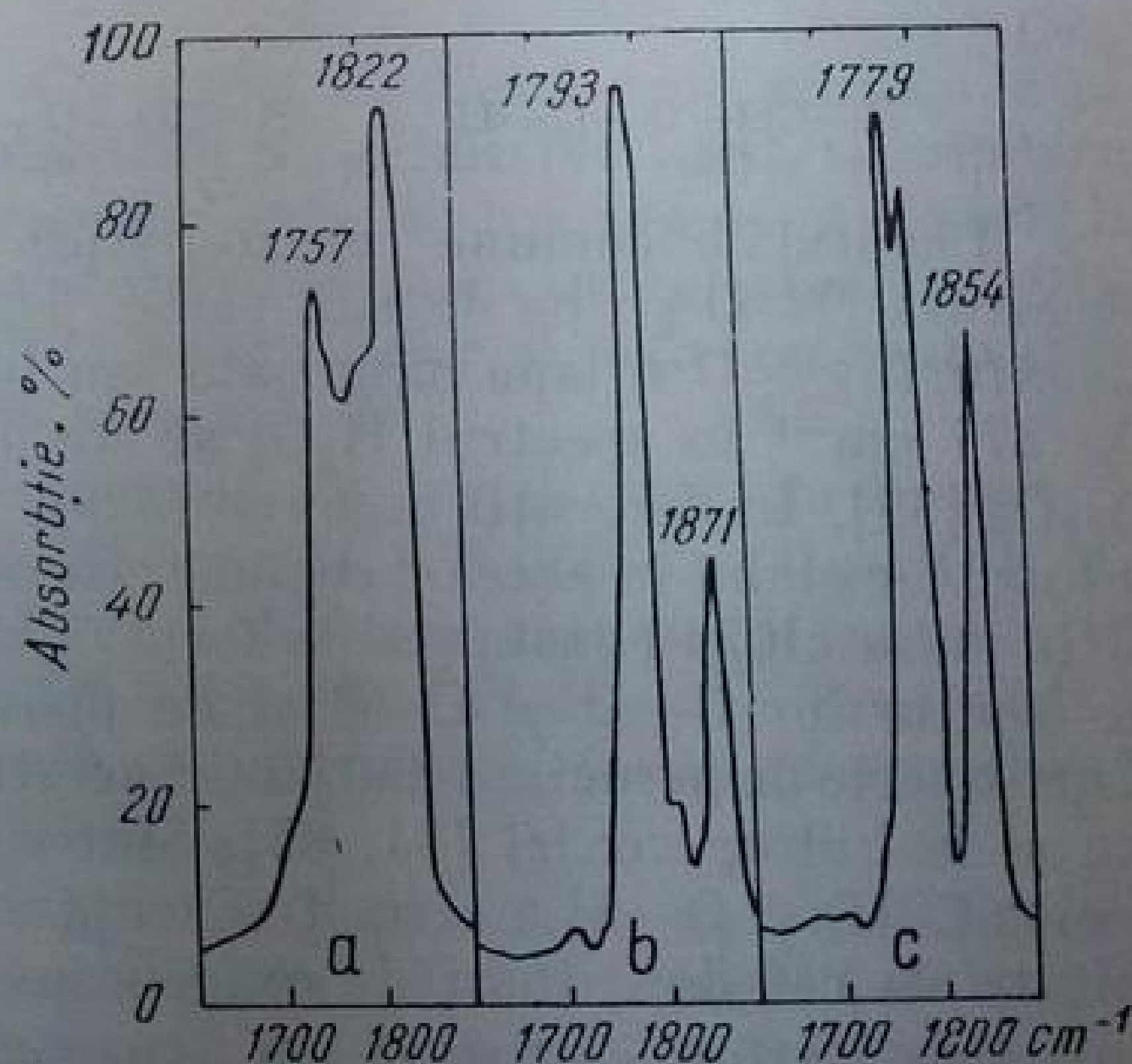


Fig. III. 99. Spectrele infraroșii ale anhidridei acetice (a), succinice, (b) și ftalice (c) în regiunea $\nu C=O$.

dubla legătură cu una sau cu două grupe CH_3 scade frecvența absorbției mai puțin intense cu aproximativ 30 cm^{-1} (v. anhidridele metil- și dimetil-maleice). Compensarea efectului conjugării cu al ciclizării la inelul de cinci atomi se observă și la anhidridele acizilor aromatici 1,2-dicarboxilici: de exemplu, cele două benzi ale anhidridei ftalice apar la 1845 și 1775 cm^{-1} , iar anhidrida acidului naftalin-1,2-dicarboxilic absoarbe la 1848 și 1783 cm^{-1} [76]. În acest caz, distanța dintre cele două benzi este mai mică [79].

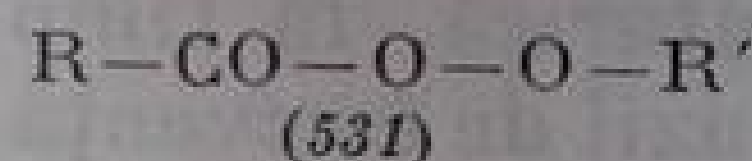
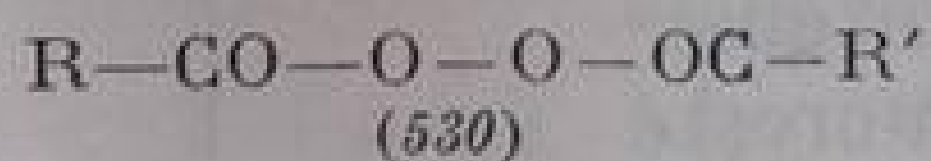
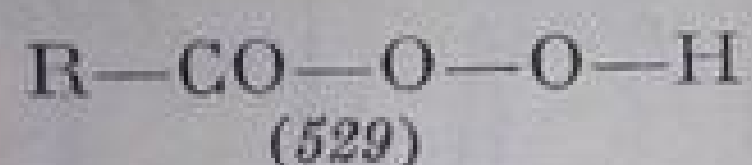
În fig. III.99 este redată regiunea νCO din spectrele următoarelor anhidride: acetică, succinică și ftalică [81]. Se remarcă variația intensității relative a celor două benzi, precum și variația frecvenței dubletului.

În anhidridele acizilor α -halogenați, ambele benzi sînt deplasate spre frecvențe mai înalte; de exemplu, anhidrida acidului trifluor-acetic $(\text{F}_3\text{C}-\text{CO})_2\text{O}$ absoarbe la 1884 și 1818 cm^{-1} [76].

Se menționează ca absorbții caracteristice pentru toate anhidridele ciclice și aciclice, o bandă între 1160 și 1250 cm^{-1} [82].

D. PERACIZI, PERESTERI ȘI PEROXIZI

Peracizii (529) și peroxizii (530) sînt derivați ai apei oxigenate, rezultați formal prin înlocuirea unuia sau a celor doi atomi de hidrogen cu radicali organici acil sau aroil. În peresteri (531), unul dintre atomii de hidrogen este înlocuit cu un radical acil sau aroil, iar celălalt, cu un radical R' alchil sau aril.



Legăturile comune caracteristice acestor compuși sînt, pe de o parte, legătura $\text{O}-\text{O}$ și, pe de altă parte, legăturile $\text{C}=\text{O}$ din restul acil. Absorbția legăturii $\text{O}-\text{O}$ în apa oxigenată sau în D_2O_2 este puțin intensă; banda apare la 877 cm^{-1} în spectrul H_2O_2 și are aproximativ aceeași poziție în spectrul D_2O_2 [83]. În derivații organici (529), (530) și (531) se prevede de asemenea o absorbție slabă în aceeași regiune; ea este însă greu de identificat din cauza că atît masa cît și constanta de forță a acestei legături este foarte apropiată de a legăturilor $\text{C}-\text{O}$ și $\text{C}-\text{C}$ și nu poate fi deosebită de absorbțiile acestora. Într-o serie de peracizi s-a atribuit acestei vibrații o bandă între 830 și 890 cm^{-1} , ca și la hidroperoxizi [84, 85]. Sînt caracteristice în schimb absorbțiile grupelor $\text{C}=\text{O}$ și $\text{O}-\text{H}$ a căror frecvență este deplasată din cauza influenței exercitate de cei doi atomi de oxigen învecinați.

Peroxizii de acil $\text{RCO}-\text{O}-\text{O}-\text{OCR}'$, în care R și R' sînt radicali alchil identici, au în spectrul infraroșu două benzi de absorbție intense în regiunea vibrației de valență $\text{C}=\text{O}$, la $1810-1820\text{ cm}^{-1}$ și la $1785-1795\text{ cm}^{-1}$. Distanța între cele două componente ale dubletului este de aproximativ 25 cm^{-1} . Peroxizii de aroil, cu $\text{R}, \text{R}' = \text{aril}$, absorb la $1780-1805\text{ cm}^{-1}$ și la $1758-1784\text{ cm}^{-1}$. În peroxizii micști acil-aroil [(530) cu $\text{R} = \text{alchil}$ și $\text{R}' = \text{aril}$], cele două benzi au frecvențele cuprinse între 1796 și 1811 cm^{-1} și 1771 și 1786 cm^{-1} . În tabela III.197 se prezintă frecvențele cîtorva peroxizi de acil, aroil și peroxizi micști.

Tabela III.197

Frecvența ν_{CO} în peroxizi [88]

Grupa RCO	Dizolvantul	$\nu_{C=O}$, cm^{-1}		$\Delta \nu_{CO}$	ν_{CO} med
		1	2		
A l i f a t i c					
Acetil	CCl_4	1820	1796	24	1808
Octanoil	Idem	1812	1786	26	1799
Lauroil	"	1811	1786	26	1798
Miristoil	"	1811	1786	26	1798
Stearoil	"	1811	1786	26	1798
A r o m a t i c					
Ftaloil	Dioxan	1800	1784	26	1794
<i>p</i> -Nitro-benzoil	$C_2H_4Cl_2$	1799	1779	20	1789
<i>p</i> -Iod-benzoil	Idem	1792	1771	21	1781
<i>p</i> -Brom-benzoil	"	1793	1771	22	1782
<i>p</i> -Clor-benzoil	"	1787	1765	22	1776
<i>p</i> -Fluor-benzoil	"	1789	1778	21	1778
Benzoil	"	1789	1767	22	1778
<i>p</i> -Toluoil	"	1785	1763	22	1774
<i>p</i> -Metoxi-benzoil	"	1780	1758	22	1769
M i c ș t i					
Acetil-benzoil	CCl_4	1811	1779	32	1795
Stearoil-benzoil	Idem	1811	1786	25	1798
Benzoil- <i>p</i> -nitro-benzoil	"	1797	1773	24	1785

Prezența unui dublet în regiunea ν_{CO} a fost atribuită unui cuplaj între vibrațiile simetrică și asimetrică ale sistemului peroxidic [86—88]. O scindare de același fel are loc și în anhidride la care distanța dintre cele două absorbții este însă mult mai mare (circa 60 cm^{-1}) fiind atribuită unor cauze electronice [80]. Absorbțiile peroxizilor se deosebesc de ale anhidridelor și prin frecvența mai înaltă, cum și prin conturul mai ascuțit al benzilor.

În peroxizii micști de acil-aroil, cele două absorbții $C=O$ au frecvențe diferite (neperturbate). Peroxidul de acetil-benzoil $CH_3CO-O-O-OC\ C_6H_5$ are o absorbție la 1811 cm^{-1} (tabela III.197, coloana 1) care poate fi atribuită grupei acetil (analogă absorbției de la 1808 cm^{-1} din $CH_3CO-O-O-OCCH_3$) și una la 1779 cm^{-1} (coloana 2), atribuită grupei benzoil (analogă absorbției de la 1778 cm^{-1} din $C_6H_5CO-O-O-OCC_6H_5$).

Din tabela III.197 rezultă că frecvența din peroxizii de acil alifatici nu variază cu lungimea catenei alchil. În seria peroxizilor de benzoil substituiți în poziția *para* a inelului benzenic se observă o creștere ușoară a frecvenței medii la compușii cu substituenți acceptori de electroni (cu efect $-I$ și $-E$) și o scădere a frecvenței medii la compușii cu substituenți donori (cu efect $+E$). Acest fapt pledează în favoarea ipotezei unei influențe electronice asupra vibrației; efectul este mai pronunțat în cazul vibrației asimetrice cum era și de așteptat. (Efectul $-I$, $-E$ la *para*-nitro, față de $-I$, $+E$ la *para*-metoxi.)

Peresterii $R-CO-O-O-R'$ au o singură absorbție ν_{CO} între 1758 și 1783 cm^{-1} (tabela III.198) care se extinde uneori între 1747 și 1820 cm^{-1} [88]. Frecvența caracteristică se deosebește ușor de frecvența ν_{CO} din esterii nor-

mali ($1715-1765\text{ cm}^{-1}$); această bandă este curent folosită în controlul reacțiilor chimice pentru dozarea conținutului de perester.

În acidul perbenzoic, absorbția intensă de la 1732 cm^{-1} corespunde unei legături $\text{C}=\text{O}$ perturbate printr-o legătură de hidrogen (pentru grupa neasociată ar fi de așteptat o absorbție la 1780 cm^{-1}).

Tabela III.198

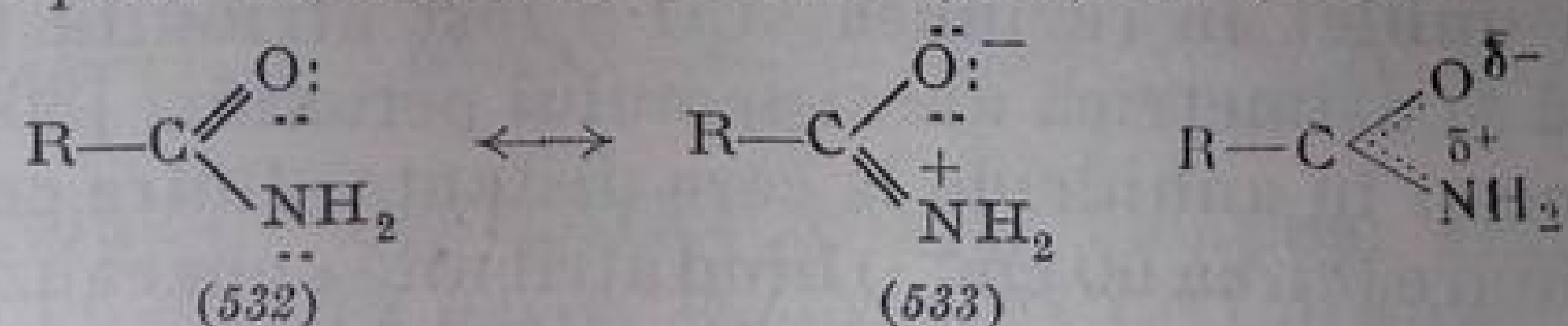
Frecvențe caracteristice νCO în peresteri și peracizi [88]

Compusul	Dizolvantul	$\nu\text{CO cm}^{-1}$
terț-Butil-peracetat	—	1783
terț-Butil-perbenzoat	—	1758
Di-terț-butil-perftalat	CCl_4	1772
Acid perbenzoic	CCl_4	1732

În regiunea absorbției νOH , banda de la 3250 cm^{-1} corespunde unei vibrații a grupei OH asociat (probabil intramolecular). Cercetarea relațiilor dintre frecvența νCO și tăria legăturii $\text{O}-\text{O}$, deci ușurința de descompunere a peroxizilor a dus la observația că, cu cât frecvența νCO este mai înaltă, legătura $\text{O}-\text{O}$, respectiv $\text{O}-\text{H}$, este mai slabă [88]. Aceasta corespunde și cu proprietățile chimice ale acestor compuși.

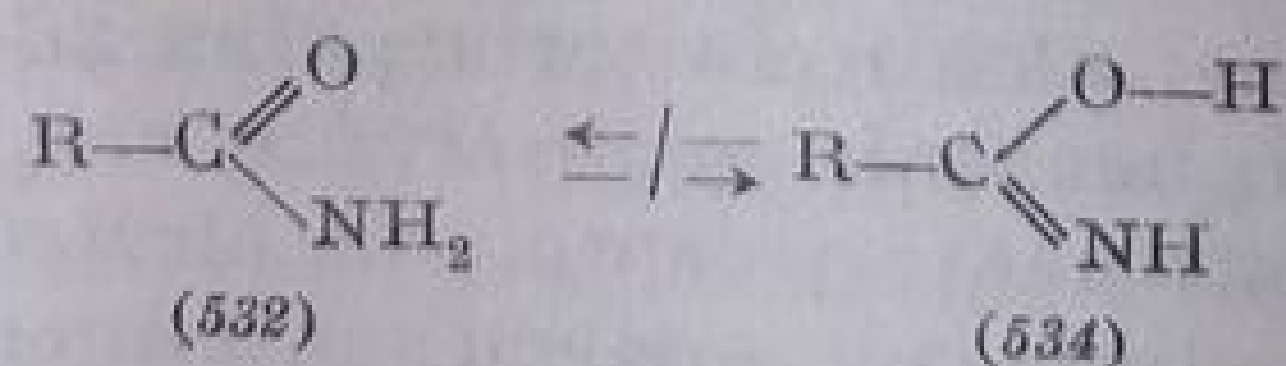
E. A M I D E

În grupa funcțională a amidelor există o conjugare internă puternică $p-\pi$, reprezentată prin structurile limită (532) și (533):

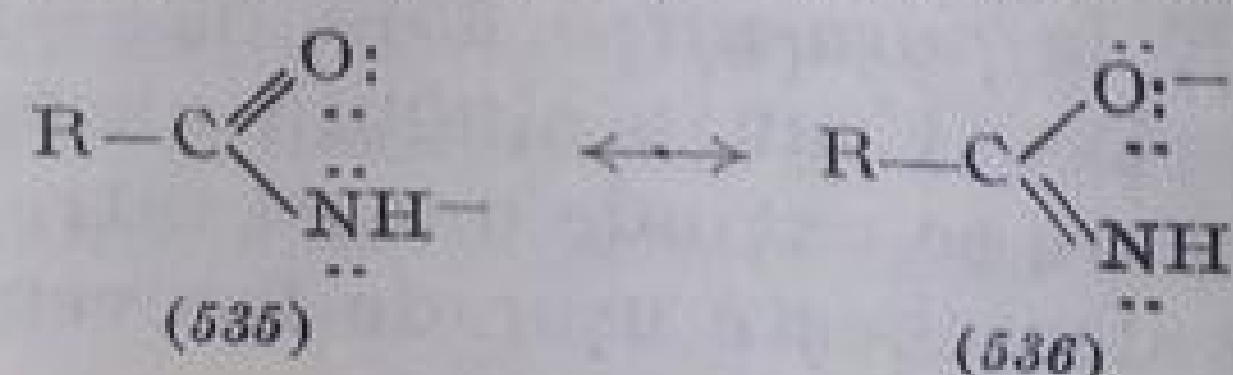


Mobilitatea mai mare a electronilor neparticipanți ai azotului în comparație cu cei ai oxigenului, cum și caracterul mai puțin electronegativ al acestui atom favorizează participarea în măsură mai mare a structurii (533). Din această cauză, ordinul legăturii $\text{C}-\text{O}$ scade, iar ordinul legăturii $\text{C}-\text{N}$ crește făcând să scadă, respectiv să crească, frecvențele de vibrație corespunzătoare.

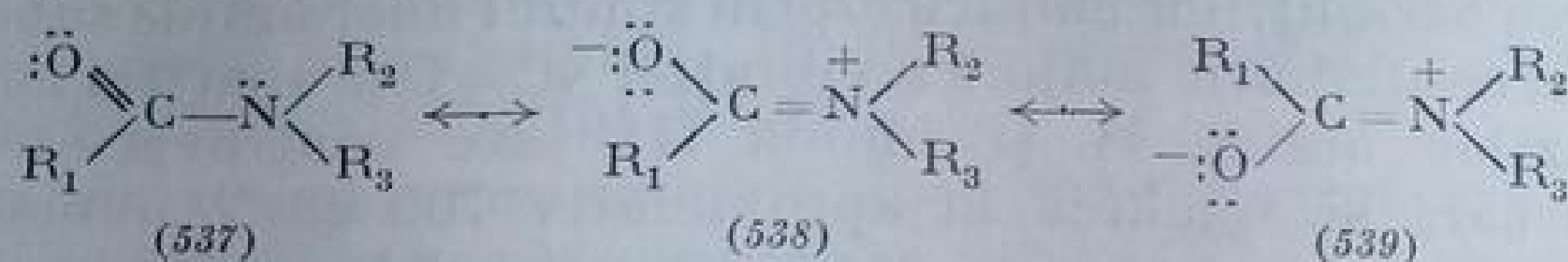
În ce privește cunoașterea structurii grupei $-\text{CONH}_2$, astăzi bine fundată teoretic și experimental [89], spectroscopia în infraroșu a contribuit la confirmarea structurii amidice (532) în defavoarea structurii izoamidice tautomere (534):



În anionul amidic mezomer se admite participarea aproximativ egală a celor două structuri (535) și (536) (ca și în ionul de carboxilat):



Datorită conjugării, grupa amidică este plană. Rotația liberă a legăturii C—N (parțial dublă) este împiedicată; aceasta permite apariția unei izomerii *cis-trans* de tipul (537)—(539) [89]:

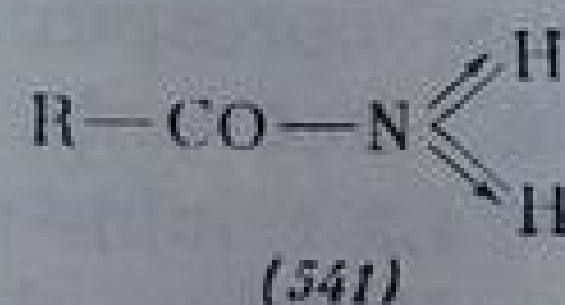
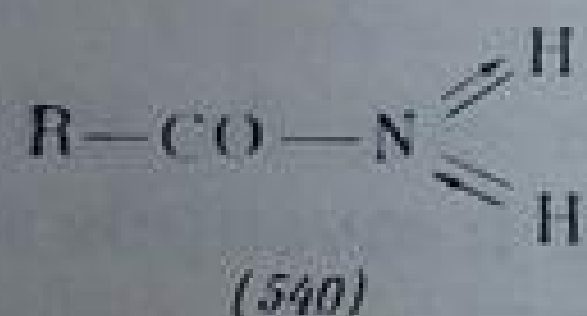


Amidele au fost intens studiate în infraroșu, inițial în legătură cu stabilirea structurii penicilinei [90], a legăturii amidice din peptide și din proteine [91—93] și din derivați ai ureei [94]. Atribuirea modurilor de vibrație care produc absorbțiile din amide a făcut obiectul multor lucrări, de multe ori cu interpretări neconcordante [95—102]. Dificultatea atribuirilor a constituit-o variația frecvențelor datorită posibilităților de conjugare descrise și legăturilor de hidrogen.

Frecvențele caracteristice ale amidelor sînt cele datorite legăturilor C=O, C—N și NH (în amide primare și secundare; în spectrele amidelor terțiare lipsesc, bineînțeles, absorbțiile intense ale grupei NH).

Absorbțiile corespunzătoare au loc în trei regiuni ale spectrului: 3050—3550, 1470—1700 și 1300—1400 cm^{-1} . Dintre acestea, primele două au o importanță deosebită.

Benzile din regiunea 3000 cm^{-1} sînt datorite vibrațiilor de valență ale legăturilor N—H din grupele NH_2 și NHR . Amidele primare prezintă (ca și aminele primare) două absorbții corespunzînd vibrațiilor asimetrice (540) și simetrice (541) ale grupei NH_2 . Amidele secundare prezintă o singură bandă



care, în unele cazuri, este scindată în două componente. Posibilitatea izomeriei *cis-trans* [(538)—(539), $\text{R}_2 = \text{H}$] face ca în spectrele unor amide secundare, în soluție, să apară două benzi, corespunzătoare celor doi izomeri.

Formarea legăturilor de hidrogen între grupele C=O și N—H provoacă deplasări mari de benzi, mai ales în spectrele amidelor în stare solidă [102 a]. Gradul și modul de asociere poate fi urmărit în spectrele soluțiilor la diferite concentrații; ca și în cazul compușilor hidroxilici, aspectul și poziția benzilor de absorbție constituie elemente de bază în stabilirea structurii și configurației moleculare.

În regiunea 1470—1700 cm^{-1} , toate amidele prezintă benzi caracteristice, al căror număr este determinat de structura moleculei respective. Originea benzilor nu este însă deplin lămurită. Contribuția principală aparține vibrației de valență a legăturii C=O și vibrației de deformare a legăturii N—H. Este uzuală notația cu cifre romane, după cum urmează: *banda amidă I*, atribuită vibrației de valență a grupei C=O, *banda amidă II*, atribuită vibrației de deformare NH, și *banda amidă III*, atribuită vibrației de valență C—N cuplată cu o vibrație NH [22, 97, 98].

În ultimul timp există o tendință tot mai pronunțată de a trata grupa $-\text{CONH}_2$ ca o unitate vibrațională complexă, care implică vibrații de valență ale grupei $\text{C}-\text{O}-\text{N}$ și vibrații de deformare ale grupei NH_2 sau NH [100—102].

Verificarea atribuțiilor empirice prin studiul unor amide substituite izotopic a confirmat contribuția majoră a vibrației $\nu\text{C}=\text{O}$ la apariția benzii amidă I. Originea benzilor amidă II și amidă III este controversată [101—102].

O bandă care se remarcă la aproximativ 700 cm^{-1} numai în spectrele amidelor secundare asociate este atribuită unei deformării în afara planului a legăturii NH și este cunoscută sub denumirea de *bandă amidă V*.

Benzile amidă IV și VI au fost atribuite unor vibrații de schelet; ele apar la circa 600 cm^{-1} în amidele secundare și la aproximativ 1400 cm^{-1} în amidele primare [97].

1. Amide primare

a. **Vibrația νNH .** În soluții diluate, amidele primare absorb la circa 3415 și 3530 cm^{-1} datorită vibrațiilor de valență simetrice (541) și asimetrice (540) ale grupei NH_2 [98, 103].

În seria omologă a amidelor acizilor alifatici saturați, cu doi pînă la 12 atomi de carbon, frecvența $\nu\text{NH}_{\text{sim}}$ este cuprinsă între 3410 și 3413 cm^{-1} , iar frecvența $\nu\text{NH}_{\text{asim}}$, între 3526 și 3532 cm^{-1} (în CHCl_3) [98]. Poziția benzii nu este influențată de lungimea sau de ramificarea catenei. De exemplu, amida acidului izobutiric absoarbe la 3528 și 3412 cm^{-1} , iar a acidului izovalerianic la 3529 și 3412 cm^{-1} .

Intensitatea benzilor νNH din amidele alifactice este mai mare decît în cazul aminelor alifactice corespunzătoare.

În fenil-acetamidă, frecvența $\nu\text{NH}_{\text{asim}}$ este de 3519 cm^{-1} și frecvența $\nu\text{NH}_{\text{sim}}$, de 3407 cm^{-1} . La triclor-acetamidă frecvențele scad puțin: $\nu\text{NH}_{\text{asim}}$ este de 3517 cm^{-1} și $\nu\text{NH}_{\text{sim}}$, de 3403 cm^{-1} .

În soluții concentrate sau în stare solidă, formarea legăturilor de hidrogen provoacă deplasarea benzilor νNH spre frecvențe mai joase; astfel, la concentrarea progresivă a soluțiilor cloroformice ale unor amide simple, benzile νNH neasociat de la 3530 și 3415 cm^{-1} dispar treptat, în timp ce la 3498 și 3182 cm^{-1} apar, tot mai intense, două benzi relativ înguste, însoțite de alte două, mai slabe, la 3345 și 3300 cm^{-1} [98, 104]; aceste absorbții sînt caracteristice amidelor asociate intramolecular.

b. **Vibrația $\nu\text{C}=\text{O}$ (banda amidă I).** Toate amidele primare absorb intens între 1650 și 1715 cm^{-1} . Dependența poziției și intensității acestei absorbții de caracterul dizolvantului și de concentrația soluției justifică atribuirea benzii unui mod fundamental de vibrație, al cărui caracter dominant este determinat de legătura $\text{C}=\text{O}$. Banda corespunzătoare, care împreună cu benzile νNH constituie cele mai caracteristice absorbții ale amidelor, este cunoscută sub denumirea de bandă amidă I. Ea apare, în soluții diluate, la 1675 — 1715 cm^{-1} , iar în soluții concentrate sau în stare solidă, la 1650 — 1670 cm^{-1} . Scăderea frecvenței în stare cristalină se datorește și forțelor de rețea.

În seria n -alchil-amidelor cu catena liniară, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$, cu $n=1\ldots10$, soluțiile cloroformice diluate absorb la 1679 cm^{-1} . Dependența

strictă a poziției benzii de caracterul dizolvantului rezultă din compararea spectrelor amidei acidului hexanoic în soluție de dioxan (1692 cm^{-1}), cloroform (1682 cm^{-1}) și metanol (1672 cm^{-1}).

Se remarcă frecvența cea mai joasă la soluțiile metanolice în care este posibilă și o asociație alcool-amidă. În stare solidă (KBr), acești compuși absorb la $1655\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$ [105] (fig. III.100).

Acetamida are o comportare specială. În stare solidă are o singură bandă situată la 1694 cm^{-1} (în ulei de parafină) sau la 1679 cm^{-1} (în KBr) [22, 95, 105, 106]. În soluție apare un dublet cu cele două componente la 1714 și 1695 cm^{-1} în tetraclorură de carbon, la 1709 și 1684 cm^{-1} în acetonitril și la $1700\text{--}1678\text{ cm}^{-1}$ în cloroform [104]. La termenii superiori ai seriei amidelor acizilor alifatici, în soluții concentrate, banda νCO se lărgeste și frecvența scade. De exemplu, la amida acidului hexanoic, banda de la 1655 cm^{-1} , corespunzătoare stării solide, apare la 1668 cm^{-1} în soluție concentrată și la 1680 cm^{-1} în soluție diluată.

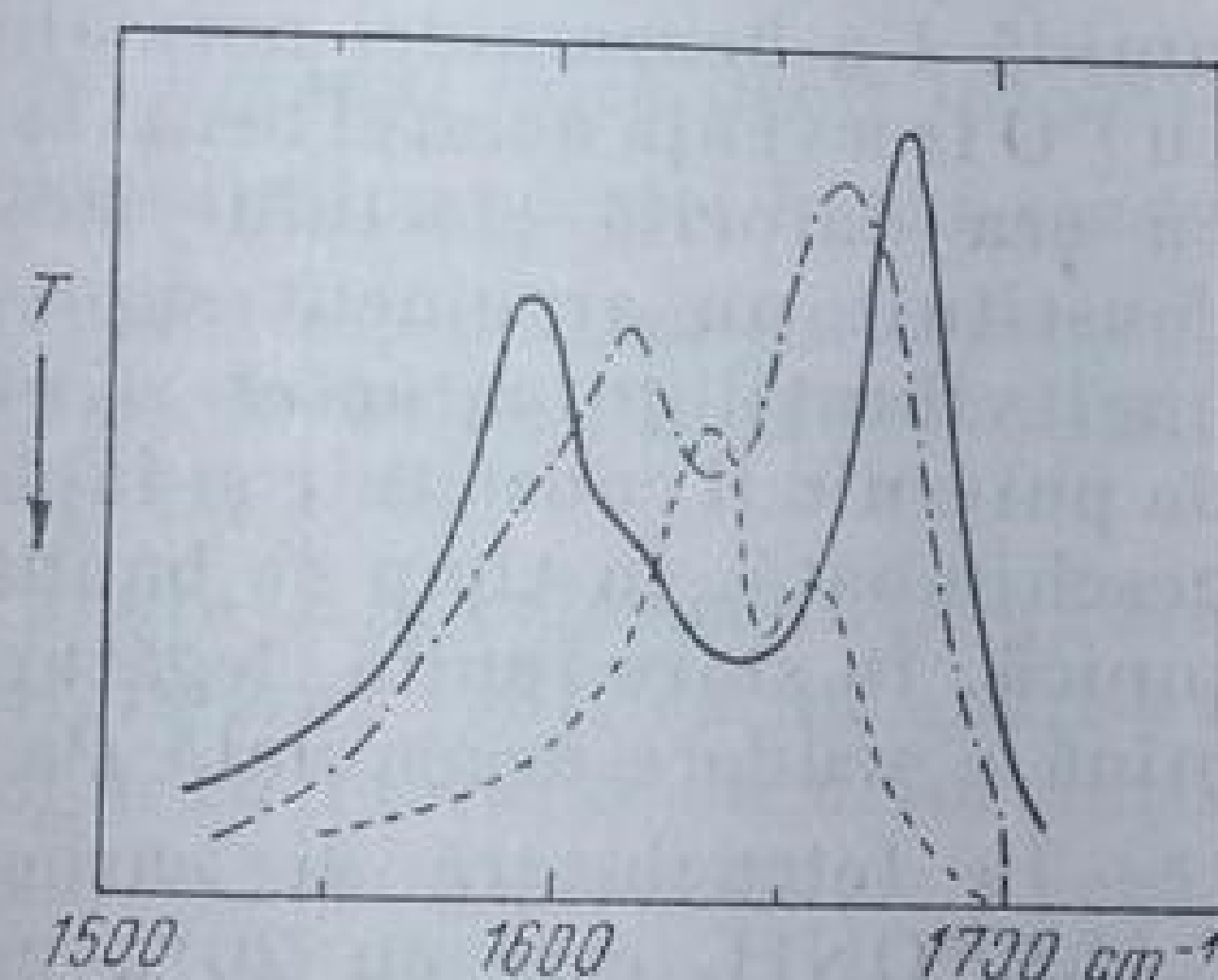


Fig. III. 100. Spectrul infraroșu al amidei acidului hexanoic:

linia întreruptă — în stare solidă; linia-punct — soluție concentrată în CHCl_3 ; linia continuă — soluție diluată în CHCl_3 .

Deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte la trecerea din stare solidă la soluții diluate a fost atribuită unei contribuții mai mari a formei amidice (532) decât a formei polarizate (533), favorizată în stare solidă datorită punților de hidrogen $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ care determină micșorarea ordinului legăturii $\text{C}=\text{O}$.

Din cauza variațiilor mari de frecvență ale acestei absorbții, în funcție de condițiile experimentale, nu pot fi comparate decât absorbțiile obținute în condiții riguros identice.

Frecvențele caracteristice pentru o serie de amide în stare solidă (în KBr) sînt redată în tabela III.199.

Freevențe caracteristice (cm^{-1}) în amide [22]

Tabela III.199

Compusul	Banda amidă I (νCO)	Banda amidă II (δNH_2)	Banda amidă III
Acetamida	1679	1625	1395 800
Propionamida	1670	1637	1425 823
n-Butiramida	1667	1641	1439 813
Benzamida	1663	1631	1408 793
p-Nitro-benzamida	1673	1620	
p-Metoxi-benzamida	1678	1624	
p-Clor-benzamida	1667	1628	
p-Amino-benzamida	1623	1605	

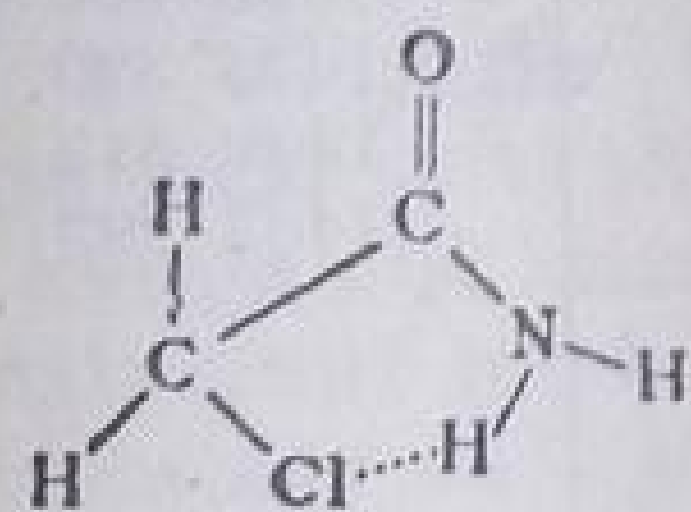
Intensitatea integrată a absorbției amidelor aromatice ($B \cdot 10^{-2} = 218$) este mai mare decât a compușilor alifatici ($B \cdot 10^{-2} = 143$) (v. p. 144). Aceasta se datorește conjugării grupei amidice cu inelul aromatic care accentuează caracterul dipolar al legăturii $\text{C}=\text{O}$.

În stare solidă nu se remarcă suficient diferențele de frecvență între benzile amidă I ale seriilor alifatică și aromatică. De aceea, relațiile între frecvența sau intensitatea absorbției νCO și efectul electronic al substituenților au fost studiate în soluții. Cel mai mult cercetată a fost benzamida. S-au comparat spectrele benzamidei- ^{18}O [101], benzamidei- ^{15}N și benzamidei- $\text{D}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COND}_2)$ [100] în soluție și în stare solidă [102]. În soluție de tetraclorură de carbon, banda amidă I a benzamidei normale, neasociată, apare la 1690 cm^{-1} ; în compusul cu ^{18}O frecvența acestei benzi scade cu 24 cm^{-1} (1666 cm^{-1}), valoare comparabilă cu cea datorită efectului izotopic din benzofenona- ^{18}O . Această observație constituie un argument suplimentar în favoarea atribuirii benzii amidă I unei vibrații cu caracter $\nu\text{C}=\text{O}$ dominant [101, 107]. Un argument tot atât de puternic îl constituie și faptul că în compușii cu ^{15}N banda amidă I rămâne neschimbată, în timp ce banda amidă II este cea care suferă deplasarea izotopică. În stare topită, legăturile de hidrogen și interacțiunile de dipol determină o scădere accentuată (la 1620 cm^{-1}) a frecvenței νCO [112, 118].

În tetraclorură de carbon, intensitatea benzii νCO a benzamidei $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$ este cu 20% mai mare decât a benzamidei $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$. O creștere similară (15%) a intensității absorbției are loc și la substituția izotopică a grupei $\text{C}=\text{O}$ în benzofenona- ^{18}O [109]. În cloroform nu se remarcă variații de intensitate de la compusul normal la compusul izotopic. În acest caz se admite că interacțiunile dintre moleculele de cloroform și benzamida- ^{16}O și ^{18}O sînt diferite [101]. În tabela III.200 s-au redat intensitățile benzii amidă I în $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$ și $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$ [22].

Tabela III.200

Compusul	Frecvența cm^{-1}	Grosimea stratului mm	Concen- trația g/l	Dizol- vantul	Densi- tatea optică	Coeficientul molar de extincție $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$	1690	20	0,052	CCl_4	0,440	520
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$	1666	20	0,065	CCl_4	0,479	580
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$	1675	1	1,40	CHCl_3	0,664	578
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$	1655	1	1,39	CHCl_3	0,61	690



(542)

Influența exercitată de un atom de halogen în poziția α asupra frecvenței νCO este mai greu de studiat la amide din cauza solubilității mici și a legăturilor de hidrogen din starea solidă. Se pare, însă, că efectul atomului de halogen se manifestă altfel decât în esteri sau cetone. Monoclor-acetamida absoarbe la 1653 cm^{-1} (în KBr), iar monoiod-acetamida, la 1671 cm^{-1} ; triclor-acetamida $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CONH}_2$ absoarbe la 1703 cm^{-1} în stare solidă (în KBr) și la 1732 cm^{-1} în soluție 0,01 m de CHCl_3 [8, 22, 105].

Frecvența crește cu mărirea numărului de atomi de halogen.

Se presupune că în soluție și în stare solidă există izomerul de conformație (542) favorizat de legătura intramoleculară $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ și de repulsia electrostatică dintre clor și oxigen [7,110].

c. **Banda amidă II.** Amidele primare prezintă în regiunea 1580—1650 cm^{-1} o a doua bandă mai puțin intensă, a cărei poziție variază cu structura și starea lor fizică, precum și cu caracterul dizolvantului.

În spectrele alchil-amidelor cu catene liniare $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$, în care $n=1,2\dots10$, absorbția are loc la o frecvență de 1588—1590 cm^{-1} (soluție diluată în cloroform) [105].

Intensitatea benzii amidă II este de două-trei ori mai mică decât intensitatea benzii amidă I ($\epsilon_{\text{max}}^{(a)}=180\dots210$) [90]. Intensitatea acestei benzi scade pe măsură ce concentrația soluției este mai mare, în timp ce frecvența crește. Astfel, în alchil-amidele $\text{R}-\text{CONH}_2$ cu 3—12 atomi de carbon, în stare solidă, această absorbție apare între 1620 și 1650 cm^{-1} [105, 111].

Banda amidă II apare numai la amidele primare și la cele secundare care au doi, respectiv un atom de hidrogen la atomul de azot [96]; ea nu apare în amidele terțiare. Din această cauză, prin analogie cu vibrația de deformare $\text{N}-\text{H}$ din amine, originea acestei benzi a fost asociată cu o deformare a legăturii $\text{N}-\text{H}$ [96, 105, 111].

Unii autori au sugerat o atribuție mai complicată atât pentru banda amidă I cât și pentru banda amidă II, în care sînt implicate atât vibrații de valență $\text{C}=\text{O}$ cât și vibrații de deformare NH [93, 111].

d. **Alte vibrații.** În spectrele amidelor primare apare constant o bandă, la 1399—1418 cm^{-1} [95, 97, 100] care nu se remarcă în spectrele amidelor secundare și terțiare. Această absorbție este atribuită unei vibrații $\text{C}-\text{N}$; valoarea sa analitică este însă foarte mică.

În continuare se arată poziția benzii în spectrele cîtorva amide: acetamidă, 1395 cm^{-1} (în KBr), amida acidului propionic, 1425 cm^{-1} (în KBr) [22], benzamida, 1408 (în KBr) [22] sau 1375 cm^{-1} (în CCl_4) [101, 102]. Intensitatea absorbției se modifică la substituirea oxigenului cu ^{18}O [101]. Unii autori atribuie această bandă unei vibrații la care iau parte atât legăturile $\text{C}-\text{N}$ (valență) cât și ale grupei NH (deformare) [95, 97].

2. Amide secundare

a. **Vibrația de valență νNH .** În soluții diluate, amidele secundare au o singură absorbție în regiunea vibrațiilor de valență NH , atribuită legăturilor $\text{N}-\text{H}$ neasociate [112]. N-alchil amidele și imidele ciclice în soluție de cloroform absorb între 3400 și 3470 cm^{-1} ; N-aril-amidele absorb la 3500 cm^{-1} . Intensitatea benzii νNH neasociat scade pe măsură ce se mărește concentrația soluției; în stare solidă, banda dispare; în schimb apar două noi benzi la 3280—3330 și la 3060—3100 cm^{-1} atribuite moleculelor asociate prin legături de hidrogen [34, 98, 103].

N-Metil-acetamida absoarbe la 3465 și 3340 cm^{-1} în soluție 0,07 m în cloroform și la 3465i, 3330 m și 3090s cm^{-1} în soluție 0,3 m; la concentrații mai mari, intensitatea benzii de la 3465 cm^{-1} scade, a celei de la 3330 cm^{-1} crește mult, iar banda de la 3090 cm^{-1} se conturează mai clar [98] (fig. III.101).

Absorbțiile formelor asociate au fost mult studiate în peptide și proteine [113, 114]. Originea benzilor este încă discutată. Intensitatea lor variază de la formele α la formele β ale catenelor polipeptidice; benzile prezintă dicroism. Cele două absorbții sînt atribuite legăturilor de hidrogen $N-H\cdots O=C$ și nu $N-H\cdots N$ [96].

S-a propus identificarea izomerilor *cis* și *trans* ai amidelor substituie, pe baza absorbțiilor νNH [103, 115—117]. Formele *cis* (543) au frecvențe mai

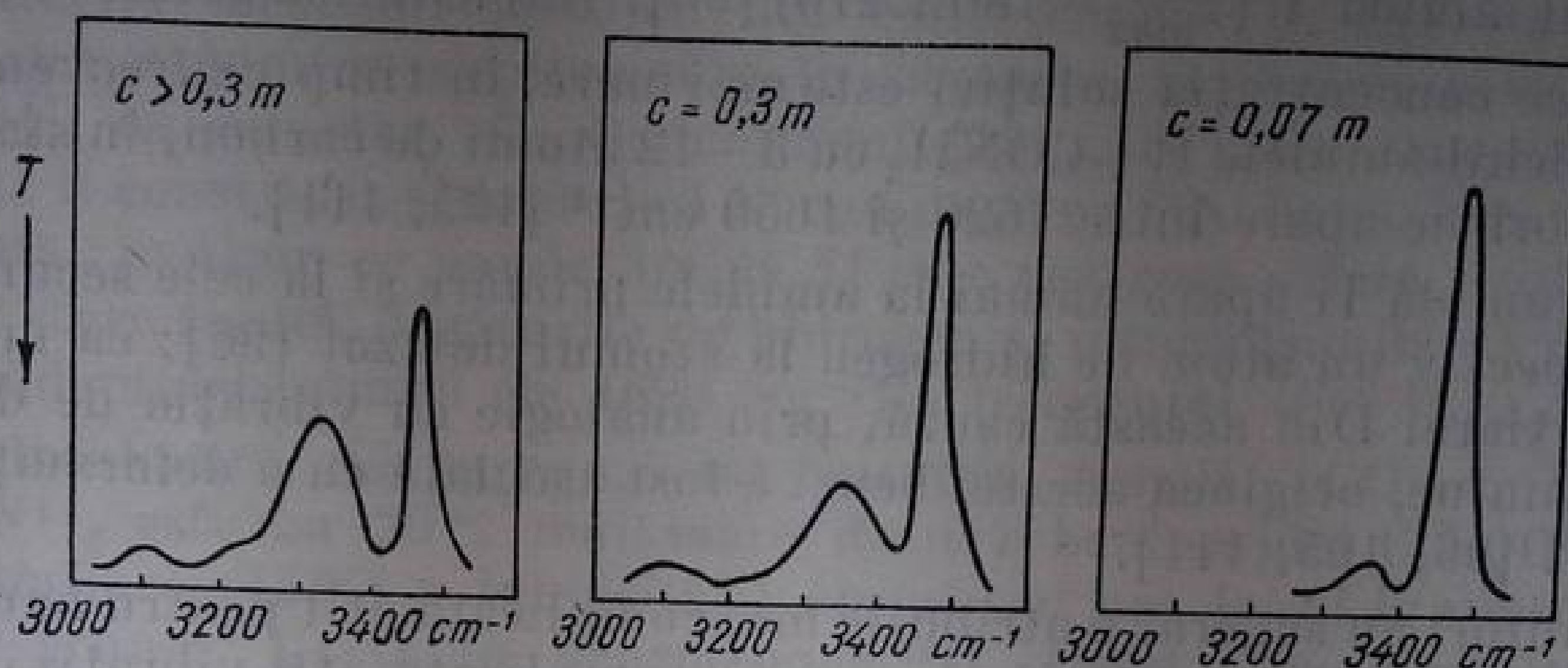
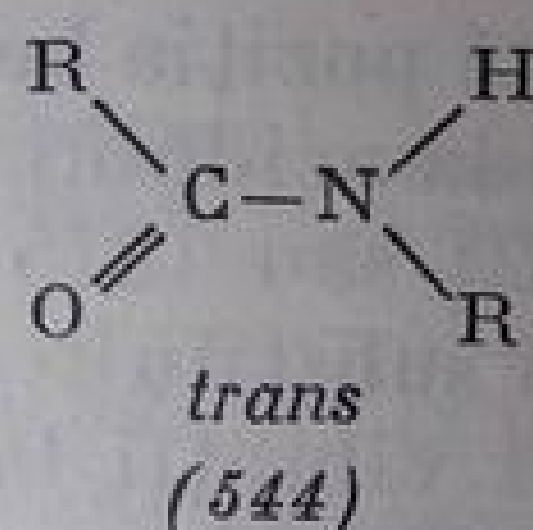
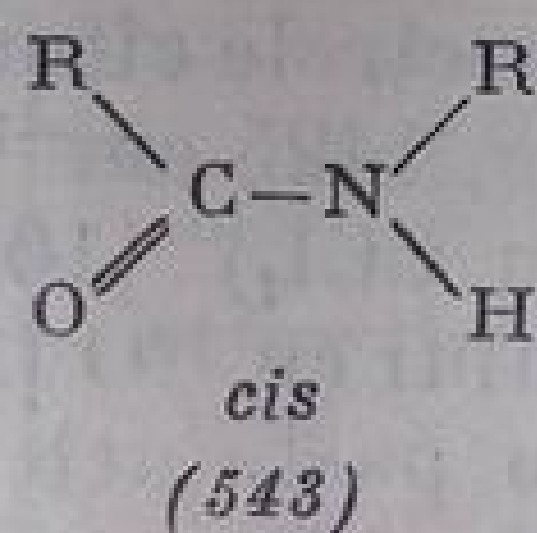


Fig. III. 101. Spectrul infraroșu al N-metil-acetamidei în regiunea N-H la diferite concentrații în cloroform.

joase ($3420-3440\text{ cm}^{-1}$), iar formele *trans* (544), puțin mai înalte ($3440-3460\text{ cm}^{-1}$) [103].

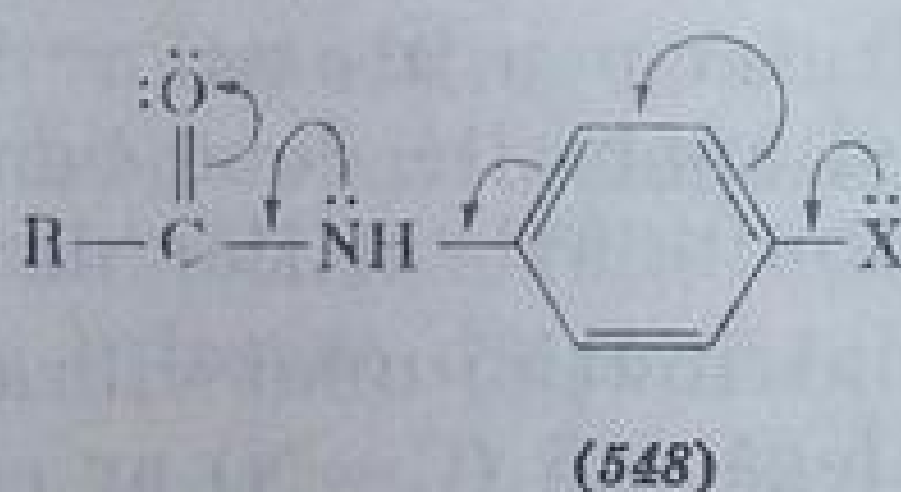
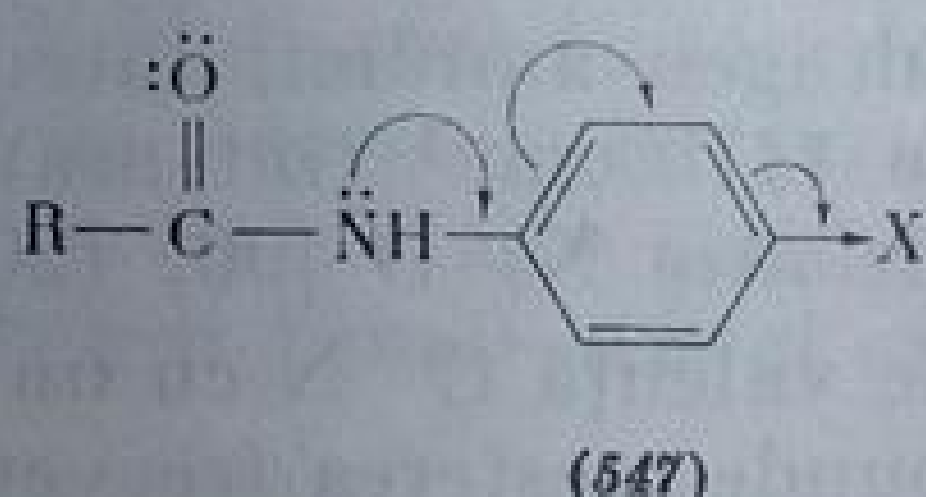
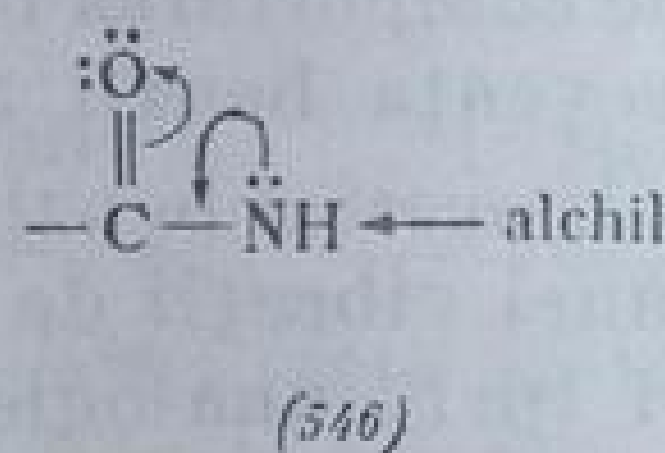
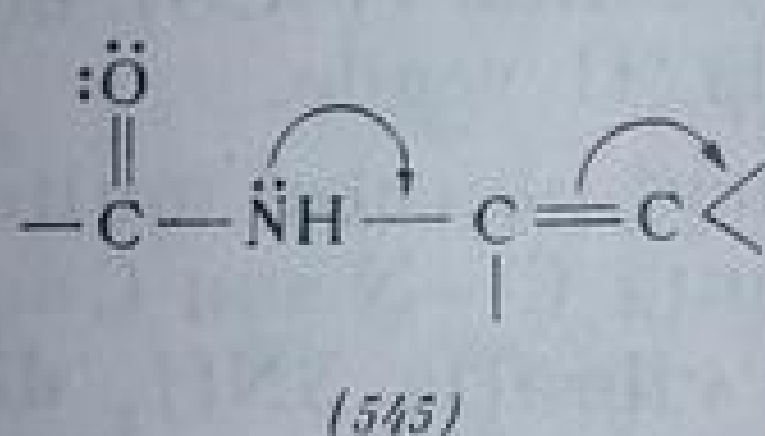


Folosind aceste criterii s-a stabilit că N-fenil-benzamida $C_6H_5CONH-C_6H_5$ are exclusiv forma *trans*, cu o singură absorbție la $3440-3460\text{ cm}^{-1}$, iar în N-metil-acetamidă $CH_3-CONH-CH_3$ predomină aceeași formă. În amide împiedicate steric, ca de exemplu în N-terț-butil-fenil-acetamida, predomină forma *cis* (70 %) [117].

b. Vibrația de valență νCO (banda amidă I). Frecvența $\nu C=O$ din amidele secundare $R-CONH-R'$ depinde de natura radicalilor R și R' , de starea fizică, de concentrația soluțiilor și de caracterul dizolventului. Frecvența cea mai joasă este înregistrată în stare solidă, datorită asociațiilor prin legături de hidrogen. Astfel, amidele în care R și R' sînt grupe alchil absorb, în stare solidă, la 1640 cm^{-1} [90, 95, 96, 105, 106, 118]. În soluții de dioxan, banda apare la $1675-1680\text{ cm}^{-1}$ [96]. În cloroform, N-metil-acetamida absoarbe la 1671 cm^{-1} avînd $\epsilon_{max}^{(a)} = 550$ [105]. N-Aril-amidele au, în aceleași condiții, frecvențe mai înalte. Creșterea frecvenței la acești compuși se datorește efectului conjugării care intervine între inelul benzenic și azotul amidic; aceasta slăbește conjugarea internă a grupei $CO-NH$ mărind ordinul legăturii

$C=O$ (545). În N-alchil-derivați este favorizată conjugarea internă (546). Substituenții din inelul benzenic al N-fenil-amidelor substituie influențează frecvența $\nu C=O$ prin favorizarea unei structuri (547) sau (548).

Substituenții donori puternici cu efect $+E$ dominant micșorează frecvența, iar substituenții cu efect $-I$, $-E$ măresc frecvența νCO . În tabela III.201 se arată frecvențele benzilor amidă I și amidă II în acetanilide substituie în poziția *para* [22].



Efect $-I$ puternic } νCO
 $-E$ puternic } crește

$-I$ slab } νCO
 $+E$ puternic } scade

$I-$ puternic } νCO nu variază
 $+E$ slab } sau crește slab

De remarcat că pe măsură ce frecvența $\nu C=O$ (amidă I) scade, frecvența benzii amidă II crește. În amidele secundare ale acizilor aromatici, vibrația $\nu C=O$ este modificată atât prin efectul inelului aromatic cât și prin efectul radicalului R' al substituentului de la azot. N-Fenil-benzamida are frecvența mai mare decât N-alchil-benzamida, datorită conjugării amintite la N-fenil-amidele acizilor alifatici. Astfel, $C_6H_5-CONH-C_6H_5$ absoarbe la 1663 cm^{-1} , iar $C_6H_5-CONH-CH_2-C_6H_5$, la 1654 cm^{-1} (KBr) [22].

Tabela III.201

Frecvențele (cm^{-1}) benzilor amidă I și II în acetanilide substituie (în KBr)

Compusul	Formula	Frecvența benzii	
		amidă I	amidă II
Acetanilida	$CH_3-CONH-C_6H_5$	1670	1561
<i>p</i> -Metil-acetanilida	$CH_3-CONH-C_6H_4CH_3$	1671	1539
<i>p</i> -Clor-acetanilida	$CH_3-CONH-C_6H_4Cl$	1673	1545
<i>p</i> -Nitro-acetanilida	$CH_3-CONH-C_6H_4NO_2$	1688	1585

În N-fenil-benzamide *p,p'*-disubstituie, $Y-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-X$, efectul electronic al substituenților X și Y modifică conjugarea amidică favorizând structurile (532) sau (533). Grupele donoare de electroni micșorează, prin conjugare, ordinul legăturii $C=O$ favorizând structura (533) și frecvența scade. Astfel în *p,p'*-dimetil-amino-derivat ($X = Y = N(CH_3)_2$) frecvența scade la 1635 cm^{-1} . Grupele acceptoare de electroni favorizează structura (532) și frecvența crește. De exemplu, în *p,p'*-dinitroderivat ($X = Y = NO_2$) frecvența crește la 1685 cm^{-1} . Dacă grupele X și Y au efecte antagoniste, efectul se compensează și frecvența $\nu C=O$ apare aproape neschimbată față de compusul nesubstituit [118].

c. Banda amidă II. În spectrul amidelor secundare, cea de-a doua absorbție, denumită banda amidă II, apare între 1475 și 1580 cm^{-1} . Intensitatea acestei benzi este mai mică decât a benzilor amidă I. În N-alchil-amidele acizilor alifatici, ea apare la $1530\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$ (soluție în dioxan). Datorită poziției și intensității sale, această absorbție poate fi deosebită de a amidelor primare ($1615\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$). În stare solidă, frecvența scade pînă la 1560 cm^{-1} și poziția benzii este mult mai variabilă decât în spectrele soluțiilor [96, 119].

Spre deosebire de comportarea benzii amidă I (νCO), la trecerea de la starea solidă la soluție frecvența benzii amidă II scade.

Stabilirea originii acestei benzi a făcut obiectul multor discuții [22, 105]. Ea a fost atribuită unei vibrații de valență C—N sau C=N, sau unei vibrații de deformare N—H (prin analogie cu vibrația δNH_2 din amidele primare) [96]. Deuterarea nu a dus, în acest caz, la rezultate concludente. Prin înlocuirea progresivă cu deuteriu a atomilor de hidrogen amidici, intensitatea benzii amidă II scade și apar alte două benzi, la 1470 cm^{-1} (intensă) și 1130 cm^{-1} , care au fost atribuite vibrațiilor de deformare N—D [90, 120].

În favoarea atribuirii unei vibrații de valență C—N cu un caracter apreciabil de dublă legătură (C=N) ar corespunde creșterea frecvenței și intensității benzii. Pe de altă parte, banda amidă II nu apare la amidele terțiare.

N-Metil-acetamida absoarbe la 1490 cm^{-1} , iar soluțiile diluate în clorofom, la 1533 cm^{-1} ($\epsilon_{\text{max}}^{(a)}=200$). Datorită formei sale ascuțite, această bandă a fost atribuită formei monomere [121], în contradicție cu unii autori care o atribuie formei dimere [120].

În cazul amidelor secundare (studiate intens mai ales în legătura cu structura peptidică) este mai plauzibilă o interpretare în care se consideră că banda amidă II este datorită unei vibrații complexe la care participă toți atomii grupei [100, 101].

Legătura peptidică implică o conjugare internă apreciabilă, care poate fi perturbată prin rotația în jurul legăturii C—N și de factori sterici care suprimă coplanaritatea sistemului.

d. Banda amidă III. Amidele secundare au absorbții slabe, între 1290 și 1300 cm^{-1} , atribuite unor vibrații care implică legăturile O—C—N și N—H [92, 93, 109, 122, 123]. Poziția acestei absorbții se modifică la deuterare și la schimbarea stării de agregare, ceea ce subliniază contribuția atomilor de azot și hidrogen la această vibrație.

e. Benzile amidă IV și VI. Absorbțiile amidelor secundare în regiunea de frecvență joasă, la 600 și 620 cm^{-1} [109, 118, 123, 124], sînt atribuite unor vibrații de schelet; ele nu sînt însă suficient de caracteristice pentru a putea fi utilizate în scop analitic.

f. Banda amidă V. Absorbția cunoscută sub această denumire apare numai în amidele secundare asociate, la aproximativ 720 cm^{-1} . Ea a fost atribuită unei deformării NH [123]. În N-metil-acetamidă (soluție diluată de clorofom apare o bandă la 648 cm^{-1} ; la deuterare banda dispăre, fiind înlocuită de o altă bandă la circa 530 cm^{-1} [123, 125]. Această bandă apare atît în poliamide cît și în proteine.

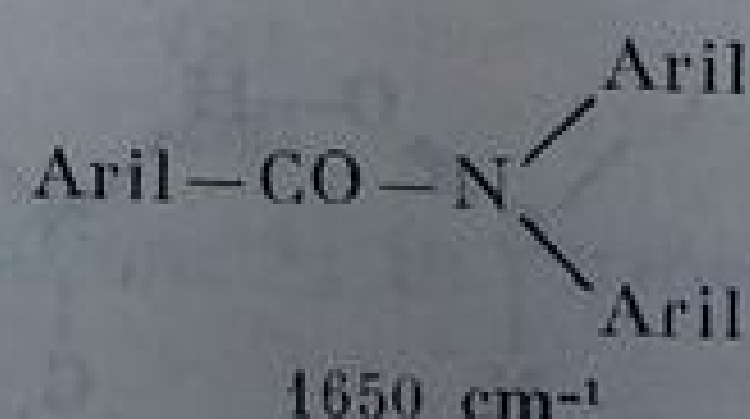
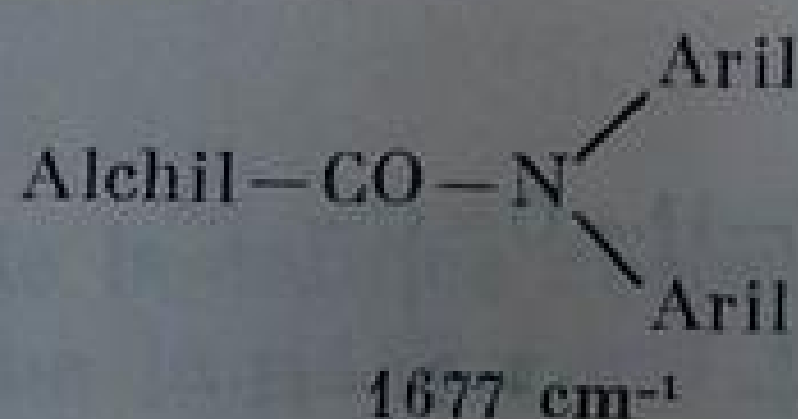
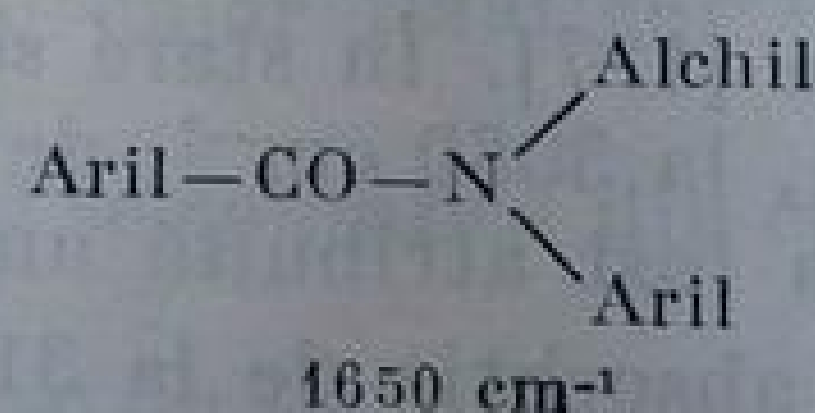
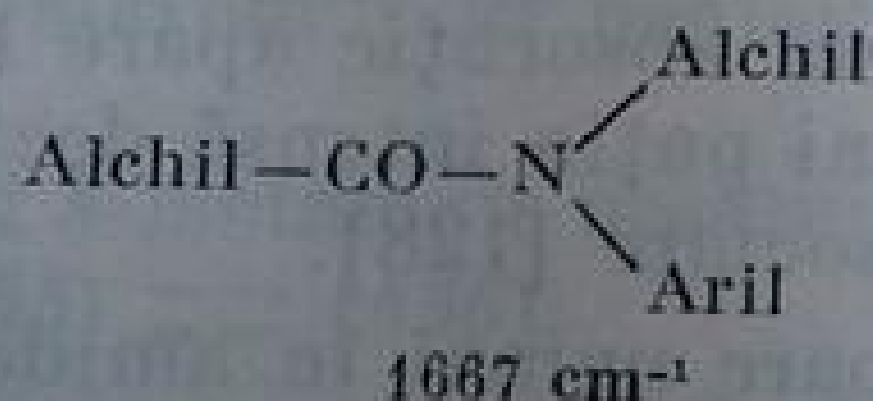
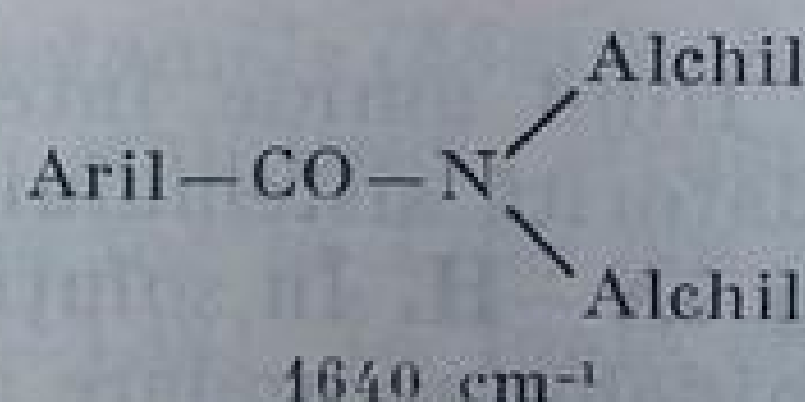
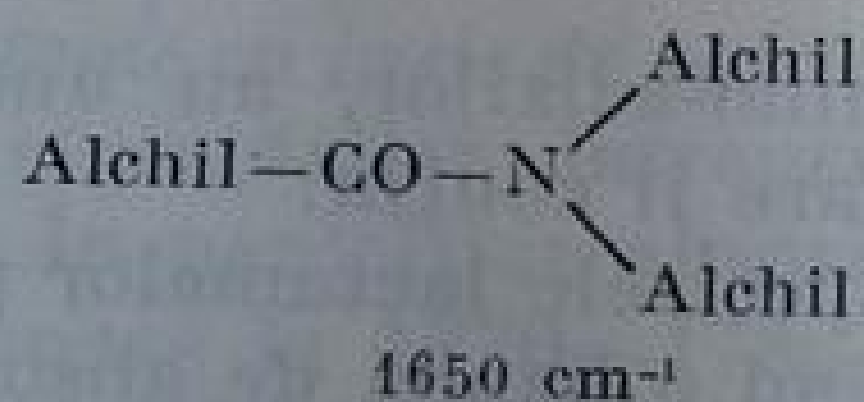
3. Amide terțiare

În regiunea $1550-1650\text{ cm}^{-1}$, amidele terțiare prezintă o singură absorbție datorită vibrației de valență a legăturii $\text{C}=\text{O}$. În compușii de forma $\text{R}-\text{CONR}_1\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{alchil}$) banda apare la 1650 cm^{-1} . (în dioxan) [96]. Frecvența variază cu caracterul dizolvanului; ea scade în dizolvanți mai polari, capabili să formeze legături de hidrogen. Se compară mai jos frecvențele νCO ale N,N-dietil-acetamidei în dioxan, cloroform și în metanol:

$\text{CH}_3-\text{CON} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Dioxan	Cloroform	Metanol
	1647 cm^{-1}	1629 cm^{-1}	1615 cm^{-1} (bandă largă)

La amidele N,N-disubstituie, care nu mai au hidrogen amidic deci nu mai au posibilitatea de a forma legături de hidrogen între ele, frecvența νCO nu variază la trecerea de la starea solidă la starea lichidă [96]. Singurul fenomen deosebit este lărgirea benzii atunci când se folosește drept dizolvanți compuși hidroxicili.

Poziția benzii νCO este influențată atât de radicalul R al acidului cât și de radicalii R_1 și R_2 legați la azot, ca și în cazul celorlalte amide [22, 126].



Din compararea frecvențelor prezentate rezultă efectul produs de substituenții asupra ordinului legăturii $\text{C}=\text{O}$. Variațiile corespund efectelor electronice *I* și *E* ale acestor grupe.

În compușii aril-CO—, conjugarea grupei $\text{C}=\text{O}$ cu inelul benzenic micșorează frecvența νCO (tabela III.202); în compușii N-aril, grupa fenil se conjugă cu electronii azotului favorizând structura carbonilică; frecvența νCO crește. Efectul *+I* al grupei alchil duce la scăderea frecvenței. În cazul N-metil-benzanilidei, cele două efecte se compensează oarecum și frecvența este intermediară.

Tabela III.202

Frecvența (cm^{-1}) benzilor I, II și III în amide terțiare [22]

Compusul	Banda		
	amidă I	amidă II	amidă III
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ N,N-Dimetil-benzamida	1639 (312) ¹	1399	1266
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ N-Metil-acetanilidă	1667 (334) ¹	1429	1299
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ N-Metil-benzanilidă	1649 (430) ¹	1422	1304

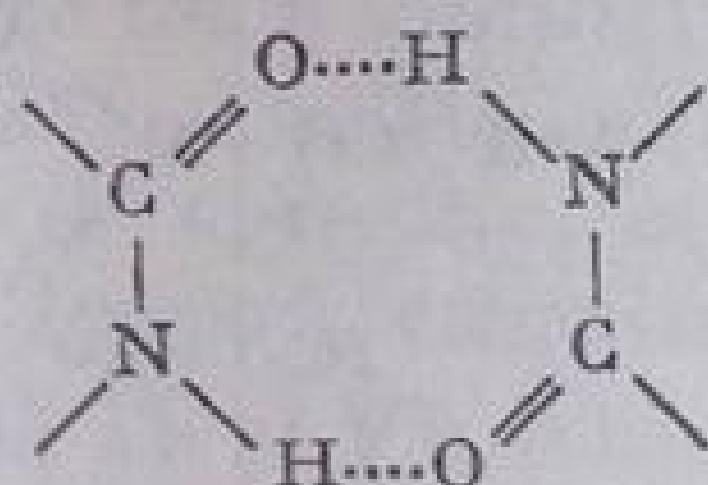
¹) $\epsilon_{\text{max}}^{(a)}$

4. Amide ciclice (lactame)

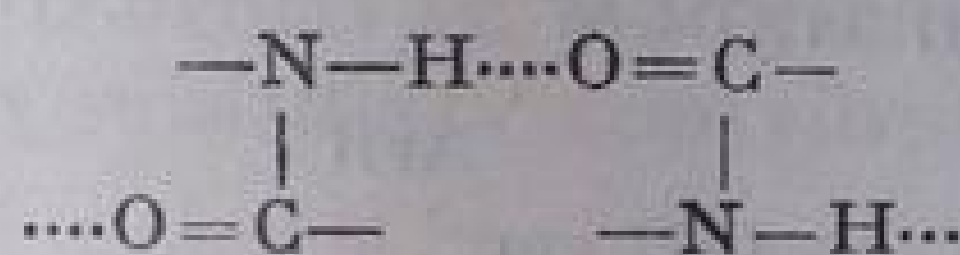
Lactamele fiind amide interne ale amino-acizilor, au unele absorbții caracteristice datorită sistemului ciclic pe care îl conțin.

a. **Vibrații $\nu\text{N}-\text{H}$.** În soluții diluate, spectrele lactamelor prezintă analogie cu ale amidelor secundare aciclice, avînd o bandă de absorbție la 3420 cm^{-1} alături de o altă bandă la 3220 cm^{-1} , a cărei poziție este independentă de concentrație [127]. În stare solidă, această absorbție apare la 3157 cm^{-1} și este însoțită, la 3080 cm^{-1} , de o bandă mai puțin intensă decît în amidele aciclice, care a fost atribuită unei forme asociate [128].

Faptul că absorbția de la 3175 cm^{-1} apare numai în amidele secundare ciclice a făcut ca aceasta să fie atribuită formei *cis* asociate (549) [129—131].



(549)



(550)

Banda care apare la 3280 cm^{-1} în catenele alifatice a fost atribuită formei *trans* asociate (550).

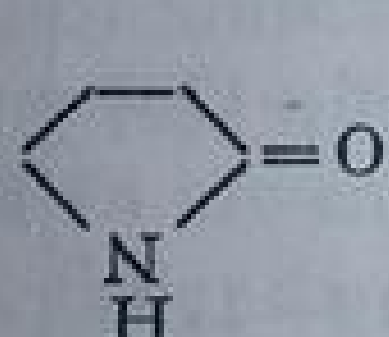
La inelele mari (de ex. de nouă atomi), care pot exista și în forme *trans*, banda reapare [129, 130].

b. **Vibrații νCO .** Frecvența vibrației νCO din lactame este dependentă de mărimea inelului. Lactamele au fost mult studiate în cadrul cercetărilor de stabilire a structurii unor produși naturali (îndeosebi a penicilinei) [95, 128, 132, 133].

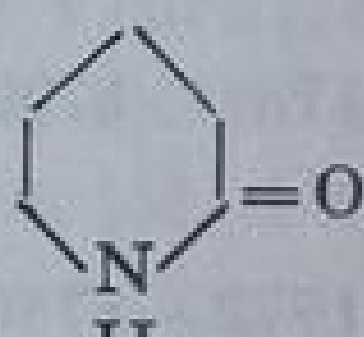
În continuare se arată deplasările de frecvență la inele lactamice de diferite mărimi față de valorile normale din compuşii aciclici:

Numărul de atomi	$\Delta\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$
5	+31
6	-13
7	-15

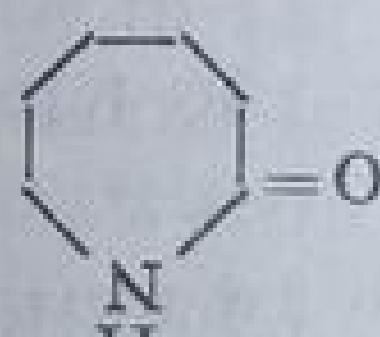
1. *Lactame cu inele de 5, 6 și 7 atomi.* Frecvența benzii $\nu_{\text{C=O}}$ este mai mare la inelul de cinci atomi tensionat (γ -lactame) decât la inelele mai mari [53, 129, 131]; ea variază cu natura dizolvantului și cu starea fizică (v. și lactone).



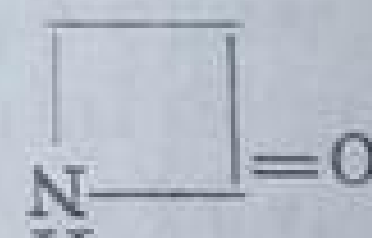
(551)



(552)



(553)

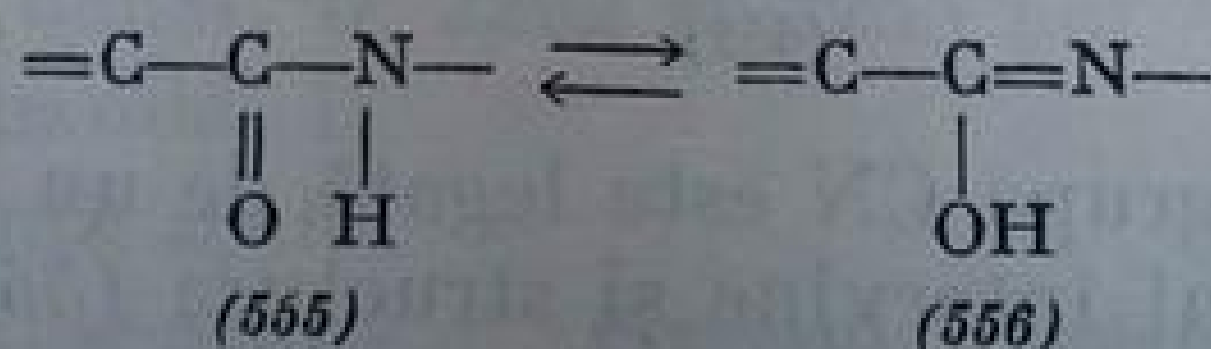


(554)

În faza de vapori, γ -butirolactama (551) absoarbe la 1754 cm^{-1} [93]; în stare lichidă sau în soluție, frecvențele variază între 1680 și 1706 cm^{-1} , și anume: 1680 în fază lichidă [134], 1690 în cloroform [130, 134] și 1706 în tetraclorură de carbon [131]. La inelul de șase atomi al δ -lactamelor (552) și cel de șapte atomi al ϵ -lactamelor (553), banda apare în jurul frecvenței de 1665 ± 5 în CHCl_3 și 1680 ± 10 în CCl_4 ; în fază solidă (KBr), frecvența scade la 1645 cm^{-1} [134].

2. *Lactame cu inele de patru atomi.* β -Lactamele (554) au fost mult studiate în cadrul cercetărilor întreprinse pentru stabilirea structurii penicilinei [128, 135]. În peniciline absorbția ν_{CO} are loc la 1765 cm^{-1} . La β -lactame simple ea apare la 1770 — 1786 cm^{-1} [136—138]. În inele condensate sau în vecinătatea unor grupe polare (în α) frecvența crește [128, 132, 135] atingând valori de 1800 cm^{-1} în penicilin-sulfone și chiar 1900 cm^{-1} în alte sisteme [133, 139].

În γ - și δ -lactamele nesaturate aspectul se complică din cauza tautomeriei posibile (555) \rightleftharpoons (556):



Formele lactamice absorb la circa 1680 cm^{-1} ; în formele lactimice grupa OH absoarbe la 3413 cm^{-1} [135].

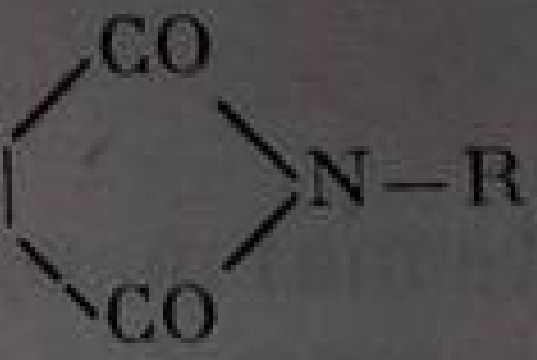
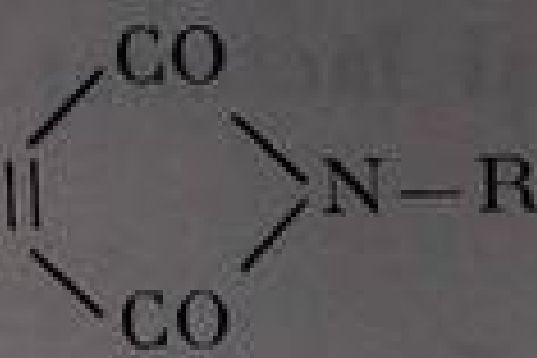
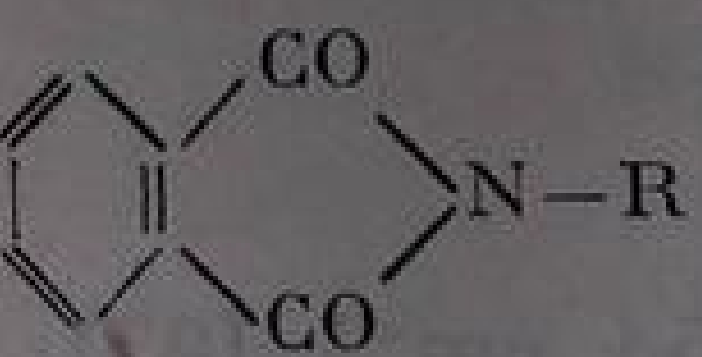
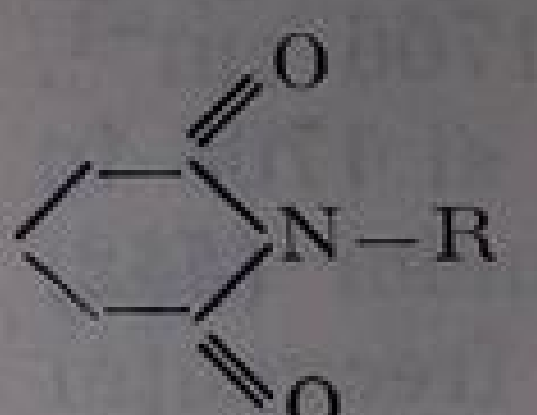
5. Imide ciclice

Ca și anhidridele acizilor dicarboxilici, imidele ciclice prezintă variații în funcție de mărimea inelului. Imidele prezintă două benzi $\nu_{\text{C=O}}$ datorită cuplajului vibrațional al celor două legături C=O . Vibrația simetrică are frecvențe mai înalte [140]. Imidele cu cinci atomi au frecvențe mai mari decât cele cu inele netensionate de șase și șapte atomi.

În tabela III.203 sînt redată frecvențele unor reprezentanți caracteristici.

La o serie de ftalimide substituite s-au stabilit relații liniare între frecvență și constanta σ -Hammett a substituenților [145].

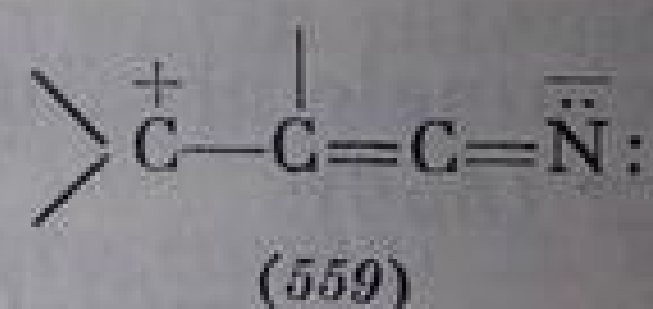
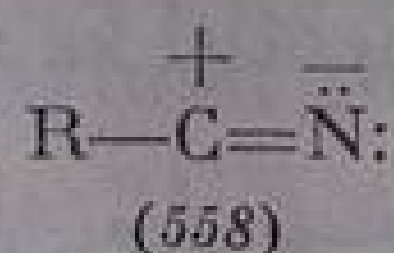
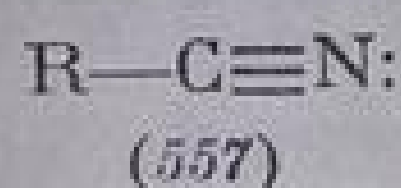
Frecvențe $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) în imide cíclice

Compusul	R	Starea	ν_{CO} sim	ν_{CO} asim	Bibliografie
	Alchil H, C_6H_5 Br	Solidă În $CHCl_3$	1779—1789 1776 1776	1695—1712 1718 1718	[141] [142]
	Alchil, H	În KBr	1751—1792	1686—1736	[143]
	H	În $CHCl_3$	1772—1780	1712—1736	[140, 144]
	CH_3	În KBr	1744—1775	1685—1720	[145]
	CH_3	Solidă	1723	1672	[141]

F. NITRILI

Nitrili sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici și care conțin grupa $C\equiv N$.

Repartiția electronică din grupa CN poate fi reprezentată prin formulele (557) și (558):



La compușii în care grupa CN este legată de un atom sau de o grupă de atomi donoare de electroni intervine și structura (559), datorită efectelor de conjugare posibile. Contribuția mărită a uneia dintre cele trei formule la structura reală este determinată, în primul rînd, de natura radicalului R.

Atomul de azot electronegativ pozitivează atomul de carbon și grupa CN, polară, are un efect $-I$ (atrăgător de electroni) asupra legăturii vecine.

În urma măsurătorilor de distanțe interatomice și pe baza interpretării spectrelor Raman și infraroșii rezultă preponderența formei nitrilice (557) cu legătură triplă între atomul de carbon și cel de azot [146].

Absorbția în infraroșu a nitrililor are loc în regiunea triplei legături, între 2000 și 2300 cm^{-1} . În funcție de efectul electronic exercitat de atomul sau de grupa de atomi legată de CN, are loc creșterea sau scăderea frecvenței vibrației de valență a legăturii $C\equiv N$ [147].

La primul termen al seriei nitrililor acizilor monocarboxilici s-au efectuat analize vibraționale atît în infraroșu cît și în Raman [148].

a. **Acidul cianhidric.** Nitrilul acidului formic sau acidul cianhidric $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ conține grupa CN legată de un atom de hidrogen. La formarea triplei legături între carbon și azot, atomul de carbon participă cu un orbital hibrid sp , ceea ce determină o configurație liniară a moleculei, întocmai ca în molecula de acetilenă. Prin urmare, legătura $\text{H}-\text{C}$ are un caracter s mai pronunțat. Datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al azotului, atomul de carbon se pozitivează contribuind atât la creșterea frecvenței legăturii cât și la intensificarea absorbției.

Teoretic, în molecula triatomică liniară a acidului cianhidric există trei moduri fundamentale de vibrație redată în fig. I.44 [149].

În vibrația ν_1 , atomii exteriori oscilează în direcții opuse, iar în vibrația ν_3 oscilează în aceeași direcție. Pentru păstrarea centrului de greutate al moleculei (v. p. 69), direcția de mișcare a atomului de carbon în ν_1 este opusă celei din ν_3 . Aceasta determină ca vibrația ν_1 (2089 cm^{-1}) să fie aproape în întregime o vibrație de valență $\text{C}\equiv\text{N}$, iar vibrația ν_3 (3312 cm^{-1}), o vibrație de valență $\text{C}-\text{H}$ în care grupa CN este practic imobilă. Acest mod de vibrație constituie un exemplu tipic de *frecvență (caracteristică) de grup* (v. p. 96). Vibrația de deformare dublu degenerată ν_2 are loc la frecvența de 712 cm^{-1} .

În tabela III.204 sînt redată frecvențele de vibrație ale cîtorva nitrili simpli.

Se observă că, în compușii halogenați (v. fig. I.44), schimbarea raporturilor de masă față de HCN face ca vibrația ν_1 să devină aproape în întregime o vibrație de valență $\text{C}-\text{Cl}$, iar vibrația ν_3 , o vibrație de valență $\text{C}\equiv\text{N}$. Scăderea frecvenței ν_2 în compușii halogenați este aproape exclusiv datorită unui efect de masă.

b. **Nitrili saturați.** Vibrația de valență a grupei $\text{C}\equiv\text{N}$ din nitrilii acizilor mono- și policarboxilici saturați este cuprinsă între 2240 și 2260 cm^{-1} [147].

Acetonitrilul are, în infraroșu, o bandă intensă la 2283 cm^{-1} , corespunzătoare benzii de la 2249 cm^{-1} din spectrul Raman [147]. În soluție diluată de cloroform apar două benzi, la 2292 și 2255 cm^{-1} [38], iar în tetraclorură de carbon, o singură bandă la 2251 cm^{-1} [150]. Frecvența scade în seria omologă a nitrililor alifatici saturați, fiind cuprinsă între 2247 și 2241 cm^{-1} pentru $\text{R} = \text{C}_3\ldots\text{C}_5$ (tabela III.205). Această slabă reducere a frecvenței este pusă în legătură cu efectul respingător de electroni, $+I$, mai puternic, al grupei metil din acetonitril [38, 150, 151].

În nitrilii alifatici, intensitatea benzii $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ este mică [150].

În cazul moleculei liniare de dician are loc o rezonanță între cele două grupe CN care duce la scindarea benzii $\text{C}\equiv\text{N}$; în general, distanța dintre componente este cu atât mai mare cu cât cuplajul este mai strîns [152]. Absorbțiile

Tabela III.204
Frecvențe fundamentale în molecule $\text{X}-\text{CN}$

Molecula	Frecvența, cm^{-1}		
	ν_1	ν_2	ν_3
HCN	2089	712	3312
DCN	1906	568	2629
ClCN	729	397	2201
BrCN	580	368	2187
JCN	470	321	2158

de la 2149 și 2322 cm^{-1} din dician $(\text{CN})_2$ corespund frecvenței de la 2089 cm^{-1} din HCN [149].

În dinitrilii cu cele două grupe CN legate de același atom de carbon, efectul $-I$ puternic al grupelor CN provoacă deplasări spre frecvențe mai înalte [structura (557)]. Dinitrilul malonic are frecvența νCN cu 18 cm^{-1} mai

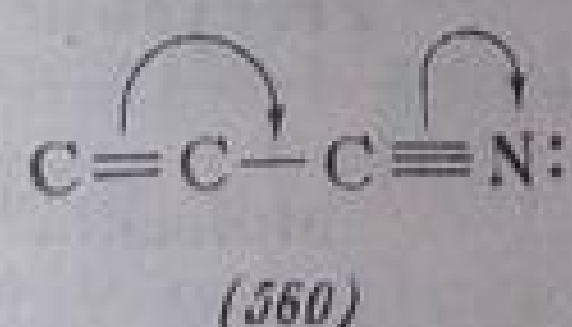
Tabela III.205

Frecvențe $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ (cm^{-1}) în nitrili saturați

Compusul	Lichid [151]	Soluție în CHCl_3 , [38]	Soluție în CCl_4 , [152]
CH_3CN	2283	2292 2255	2251
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	2257		
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	2247	2253	2250
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$	2245		
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CN}$	2241		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	2273		
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	—	2292	2273
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	2275	2256
$\text{ROOC}-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	2275	2267 (νCO 1754)

înaltă decât nitrili alifatici saturați [38]. Același efect îl exercită și grupa carboxi din esterul cianacetic, și anume are loc o creștere de 12 cm^{-1} a frecvenței $\nu\text{C}\equiv\text{N}$. În acest caz, efectul $-I$ al grupei CN provoacă și creșterea frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$ din COOR (la 1754 cm^{-1} față de 1744 cm^{-1} în acetatul de etil) [38]. Interacțiunea dintre cele două grupe CN scade la termenii superiori ai seriei; frecvența din succinodinitril (2256 cm^{-1}) este numai cu puțin modificată.

c. **Nitrili nesaturați.** În nitrili α, β -nesaturați, conjugarea electronilor dublei legături cu grupa $\text{C}\equiv\text{N}$ duce la scăderea frecvențelor celor două grupe de atomi datorită micșorării ordinului de legătură $\text{C}=\text{C}$ și $\text{C}\equiv\text{N}$:



Efectul $-I$ al grupei CN și efectul $-I$ al dublei legături $\text{C}=\text{C}$, acționând în sens opus, sînt dominate de efectul de conjugare (560).

Frecvența vibrației νCN scade cu aproximativ 35 cm^{-1} [147]. În acrilonitril, absorbția are loc la 2232 cm^{-1} [38, 148, 153] și în seria omologă a nitrililor nesaturați este de 2225 ± 8 cm^{-1} [147]. Nitrilul crotonic și nitrilul metacrilic absorb la aceeași frecvență, ceea ce arată că efectul inductiv al grupei CH_3 se transmite și prin dubla legătură [38].

Între izomerii *cis* și *trans*, diferențele de frecvență nu depășesc 10 cm^{-1} ; astfel, nitrilul crotonic *cis* are frecvența de 2226 cm^{-1} , iar izomerul *trans*,

de 2235 cm^{-1} . În lucrări mai vechi, diferențele semnalate sînt de 3 cm^{-1} (*cis* 2217 și *trans* 2220) [147].

Dinitrilii α, β -nesaturați, avînd cele două grupe CN legate la același atom de carbon, prezintă unele particularități. Frecvența $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ este mărită, iar frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$, micșorată.

Acest fapt rezultă din compararea 1,1-dinitrililor următori:

$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ CH_3	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$
(561)	(562)
$\nu\text{CN}, \text{ cm}^{-1}$ 2221	2234
$\nu\text{C}=\text{C}, \text{ cm}^{-1}$ 1637	1591

În compusul (562) frecvența νCN crește cu 13 cm^{-1} față de compusul (561). Aceste deplasări s-au atribuit faptului că cele două grupe CN nu sînt conjugate între ele, dar în schimb ambele sînt conjugate cu dubla legătură $\text{C}=\text{C}$; electronii legăturii duble fiind solicitați de ambele grupe CN, efectul asupra grupei CN este mic, în timp ce frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$ scade simțitor (cu 46 cm^{-1}).

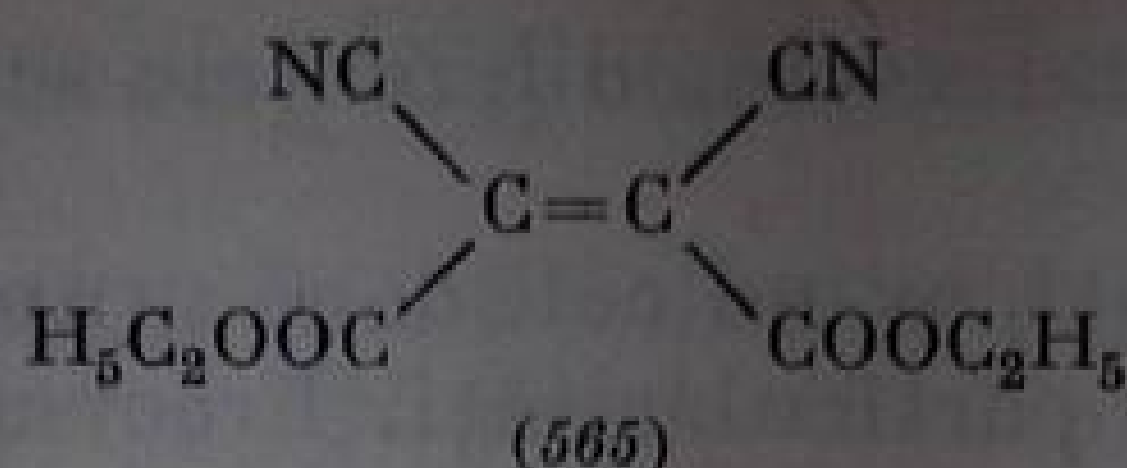
În esteri-nitrili se observă că frecvența νCO crește cu aproximativ 6 cm^{-1} , iar frecvența νCN scade cu aproximativ 10 cm^{-1} ; frecvența $\nu\text{C}=\text{C}$ are o valoare intermediară. În aceste structuri are loc o competiție între cele două grupe pentru conjugarea cu legătura $\text{C}=\text{C}$, ceea ce explică aceste variații [a se compara (562) cu (563) și (564)]; νCO în esteri α, β -nesaturați este de 1720 cm^{-1} :

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$
(563)	(564)
$\nu\text{CO}, \text{ cm}^{-1}$ 1726	1732
$\nu\text{C}=\text{C}, \text{ cm}^{-1}$ 1640	1629
$\nu\text{CN}, \text{ cm}^{-1}$ —	2224

Intensitatea benzii $\nu\text{C}=\text{C}$, puternic polarizată, este foarte mare.

În 1,2-dinitrili, grupele legate de cele două capete ale legăturii $\text{C}=\text{C}$ tind să polarizeze această legătură în sens opus, astfel încît atomii de carbon ai legăturii duble se pozitivează; frecvența CN crește cu o valoare comparabilă cu cea din compușii 1,1-dician-disubstituiți. În compușii *trans*, de exemplu dinitrilul fumaric, frecvența este de 2240 cm^{-1} (banda dublei legături de la 1612 cm^{-1} este foarte slabă din cauza simetriei moleculare). Izomerii *cis* au frecvența cu aproximativ 10 cm^{-1} mai joasă decît izomerii *trans* [147]. Dinitrilul maleic absoarbe la 2231 și 2251 cm^{-1} (tabela III.206). Diferențe de același ordin de mărime s-au observat și la dinitrilii metil-, fenil- și dimetil-fumaric și maleic. În cazul izomerilor *cis*, banda este uneori scindată și deplasările sînt mascate [38].

Dician-dicarbetoxi-etilena (565) prezintă un caz deosebit: cele două grupe $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, cu efect $-I$ mai slab față de grupele CN, sînt forțate într-o configurație neplanară datorită repulsiei sterice; dubla legătură se conjugă numai cu grupele CN. Frecvența νCO apare la 1750 cm^{-1} , numai cu 5 cm^{-1}



mai scăzută decât în esterii saturați, iar frecvența CN, la 2229 cm^{-1} , cu 30 cm^{-1} mai joasă decât în nitrilii saturați. Intensitatea benzii $\nu\text{C}=\text{C}$ (1600 cm^{-1}) este slabă ($\epsilon_{\text{max}}^{(a)}=6$) din cauza simetriei moleculare [38].

Vibrația $\nu\text{C}=\text{C}$ în nitrilii α, β -nesaturați. Reducerea caracterului de dublă legătură prin conjugarea cu grupa CN provoacă o scădere a frecvenței $\nu\text{C}=\text{C}$ (tabela III.206).

Tabela III.206

Frecvențe observate (cm^{-1}) în nitrilii acizilor α, β -nesaturați [38]

Compusul	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{O}$
Nitril acrilic	2231	1647, 1610	
„ crotonic	2228	1638	
„ metacrilic	2229	1626	
Dinitril fumaric	2240	1612	
„ maleic	2251, 2231	1630, 1599	
„ dimetil-fumaric	2231	1645, 1615	
„ dimetil-maleic	2224	1614	
„ fenil-fumaric	2234	1592	
„ fenil-maleic	2225	1590	
„ metil-fenil-fumaric	2220	1593	
„ metil-fenil-maleic	2226	1593	
Dician-dicarbetoxy-etilenă	2229	(1600)	1750

Această absorbție este foarte intensă la compușii substituiți asimetric datorită polarității accentuate a legăturii (indusă prin cele două grupe atrăgătoare de electroni, cu efect $-I$ puternic).

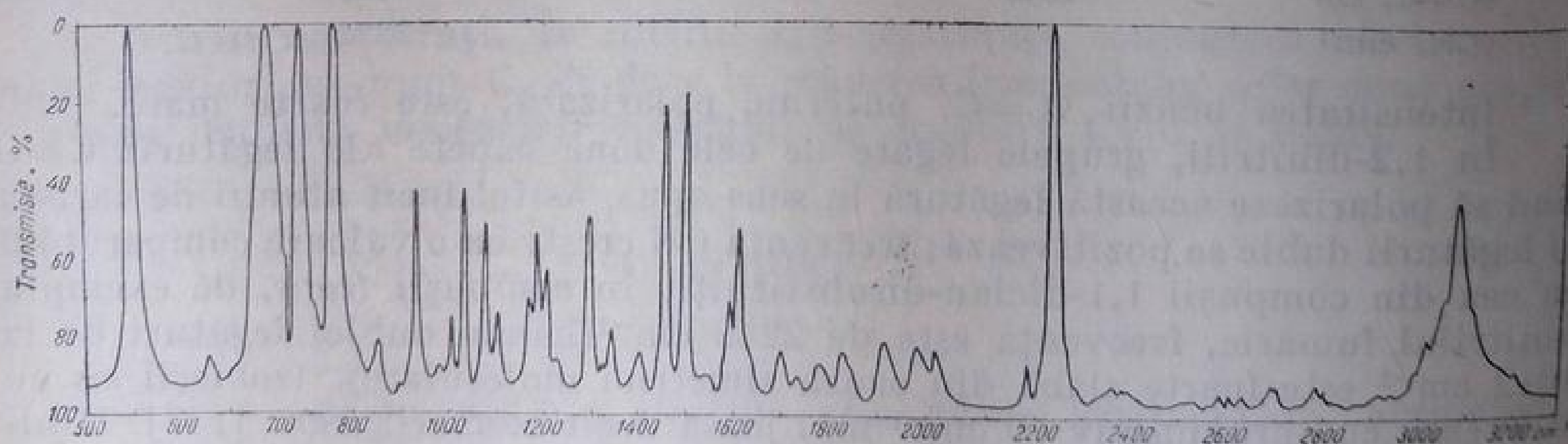


Fig. III. 102. Spectrul infraroșu al benzonitrilului.

În compușii disubstituiți simetric, de exemplu dinitril-fumaric și maleic, efectele celor două grupe CN asupra legăturii $\text{C}=\text{C}$ sînt opuse și intensitatea benzii scade foarte mult.

d. **Nitrili aromatici.** În nitrilii aromatici, frecvența νCN scade cu aproximativ 20 cm^{-1} , față de compușii saturați (fig. III.102). În tabela III. 207 se

prezintă frecvențele unor nitrili aromatici comparativ cu ale unor nitrili saturați.

Intensitatea absorbției $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ variază mult de la o clasă de nitrili la alta. Nitrili alifatici au frecvențe νCN mai înalte și intensități mai mici, în timp ce nitrili aromatici au frecvențe mai mici și intensități mai mari [150, 152, 154].

Tabela III.207

Frecvențe νCN în nitrili

Compusul	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$ cm^{-1}
Alchil-nitrili	2250
Fenil-acetonitril	2251
Benzonitril	2229
<i>o</i> -Tolunitril	2226
<i>m</i> -Tolunitril	2229
<i>p</i> -Tolunitril	2229
<i>p</i> -Metoxi-benzonitril	2226
α -Naftonitril	2222
β -Naftonitril	2227

Tabela III.208

Intensități absolute ale absorbției
 $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ în nitrili

Nitrilul	$A \cdot 10^3$
CH_3CN	2,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	2,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	2,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	4,1
<i>o</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	7,6
<i>m</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	7,7
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10,2
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	18,4
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CN}$	7,4
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	2,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CN}$	2,2

În tabela III.208 sînt redată valorile intensităților absolute A la o serie de nitrili aromatici și alifatici.

Intensitatea și frecvența absorbției νCN din nitrili aromatici prezintă un paralelism cu constanta σ -Hammett a substituenților.

Substituenții donori de electroni ($-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$) dau benzi intense la frecvențe joase, iar substituenții acceptori de electroni ($-\text{NO}_2$) dau benzi slabe la frecvențe înalte [22, 155, 156]. Între intensitatea absorbției νCN și energia de rezonanță există o relație liniară [150].

e. **Legături de hidrogen.** Nitrili formează legături de hidrogen de tărie mijocie cu donori de protoni, cum sînt fenolul ($\Delta H = -4$ kcal/mol) și metanolul ($\Delta H = -2$ kcal/mol) [157, 158]. Considerarea nitrililor ca baze slabe într-o serie de lucrări se datorește exemplelor nepotrivit alese în care geometria moleculei nu permite formarea legăturilor de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{N}$ [159, 160].

În cazul nitrililor alifatici (în CCl_4), între $\Delta\nu\text{OH}$ (νOH neasociat — νOH asociat cu $\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$) și factorul inductiv σ^* Taft al radicalului alifatic R există o relație liniară. La compușii în care R se poate conjuga cu grupa CN există abateri de la liniaritate; devierile observate sînt datorite probabil rezonanței între două structuri limită [160]. În continuare se prezintă cîteva exemple în care se redau abaterile (cm^{-1}) de la valorile $\Delta\nu\text{OH}$ calculate cu ajutorul constantelor σ^* Taft pe baza relației amintite:

Fenol +	$\Delta\nu\text{OH}$ obs. — $\Delta\nu\text{OH}$ calc.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	+12 cm^{-1}
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$	+11
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$	+10
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	+ 8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	- 7

Devieri importante prezintă de asemenea brom- și iod-cianul, în care structura limită (567) are o contribuție preponderentă [160]:



Influența efectului inductiv rezultă și din compararea valorilor $\Delta\nu_{OH}$ la compuși din tabela III.209.

Tabela III.209

Valorile $\Delta\nu_{OH}$ la asocierea fenolului cu $N\equiv C-R$ (soluție 0,4 mol/l în CCl_4)

R	$\Delta\nu_{OH} (a)$ cm^{-1}	R	$\Delta\nu_{OH} (b)$ cm^{-1}	(a)-(b)
$CH_3(CH_2)_4-$	165 ¹	$Cl(CH_2)_4-$	165	0
$CH_3(CH_2)_3-$	165	$Cl(CH_2)_3-$	158	7
$CH_3(CH_2)_2-$	167	$Cl(CH_2)_2-$	148	19
CH_3-CH_2-	165	$ClCH_2-$	117	48
CH_3-	159	$Br-$	102	57

¹ La fel ca în fenol și butironitril.

Din această tabelă rezultă că înlocuirea grupei CH_3 cu Cl nu duce la modificări dacă grupa CN este separată de atomul de clor prin patru grupe metilen. În catena saturată, efectul inductiv se manifestă, ca și în alte cazuri cu intensitate descrescândă de la primul la al doilea și la al treilea atom de carbon.

Deplasările depind foarte mult de concentrația nitrilului. Rezultate bune se obțin prin extrapolare la diluție infinită [157, 158]. Datele din tabela III.210 scot în evidență diferențele mari dintre valorile obținute în amestecul în stare lichidă, în soluție 0,4 m de nitril + fenol în CCl_4 și la diluție infinită.

Tabela III.210

Frecvența ν_{OH} în fenol ... nitril, cm^{-1}

Fenol + nitrilul acidului:	Diluție infinită	Soluție 0,4 m în CCl_4	În stare lichidă
Ciclohexan-carboxilic	3449	3437	3406
Pivalic	3449	3442	3419
Butiric	—	3444	3408
Acetic	3461	3452	3405
Fenil-acetic	—	3453	3412
Acrilic	—	3462	3425

α - și β -Hidroxi-nitrilii formează în soluții diluate de CCl_4 legături de hidrogen slabe. Valoarea mică a deplasărilor de frecvență sugerează ipoteza că la formarea legăturilor de hidrogen participă atât grupele OH cât și electronii π ai grupei $C\equiv N$ [160].

BIBLIOGRAFIE

1. Bellamy, L. J., **Infrared Spectra of Complex Molecules**, Londra, Mithuen Co, 1959, p. 380, 389.
2. Nenițescu, C. D., **Chimie Organică**, Vol. I. ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică, 1966, p. 770.
3. Bellamy, L. J., citat [1], p. 126.
4. Hartwell, E. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1436.
5. Rasmussen, R., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1073.
6. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., **1958**, p. 3465.
7. Haszeldine, R. N., Ledham, K., J. Chem. Soc., **1952**, p. 3483.
8. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., **1957**, p. 4294.
9. Bellamy, L. J., citat [1], p. 401.
10. Nakagawa, I., Shimanouchi, T., Mizushima, S. I., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 815.
11. Thompson, H. W., Torkington, P., J. Chem. Soc., **1945**, p. 640.
12. Josien, M. L., Castinel, C., Bull. Soc. Chim. France, **1958**, p. 801.
13. O'Connor, R. T., Field, E. T., Snigleton, W. S., J. Amer. Oil. Chem., **28**, 1951, p. 154.
14. Sinclair, R. G., McKay, A. F., Jones, R. N., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2570.
15. Jones, R. N., Sandorfy, C., **The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure**. În: Weissberger, A., **Technique of Organic Chemistry**, Vol. IX, New York, Interscience, 1956, p. 453.
16. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 468.
17. Jones, R. N., Dobriner, K., **Vitamins and Hormones**, New York Academic Press, 1949.
18. Hampton, P. R., Newell, J. E., Anal. Chem., **21**, 1949, p. 914.
19. Anderson, J. A., Seyfried, W. D., Anal. Chem., **20**, 1948, p. 998.
20. Brown, T. L., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1615.
21. Brown, T. L., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3513.
22. Flett, M. St. C., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1537.
23. Stahl, W. H., Pessen, H., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5487.
24. Freeman, J. P., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 5954.
25. Jones, R. N., Humphries, P., Herling, F., Dobriner, K., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2820.
26. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 483.
27. Bellamy, L. J., J. Chem. Soc., **1955**, p. 4221.
28. Brooks, C. J. W., Eglinton, G., Morman, J. F., J. Chem. Soc., **1961**, p. 661.
29. Hunsberger, I. M., Ketcham, R., Gutowsky, H. S., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4839.
30. Staab, H., **Einführung in die Theoretische Organische Chemie**, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
31. Brooks, C. J. W., Eglinton, G., Morman, J. F., J. Chem. Soc., **1961**, p. 106.
32. Grove, J. F., Willis, H. A., J. Chem. Soc., **1951**, p. 877.
33. Allan, J. H., Meakins, G. D., Whiting, M. C., J. Chem. Soc., **1955**, p. 1874.
34. Jones, R. N., citat [15], p. 453.
35. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 453.
36. Bellamy, L. J., citat [1], p. 181.
37. Walton, W. L., Hughes, R. B., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 3985.
38. Felton, D. G. I., Orr, S. F. D., J. Chem. Soc., **1955**, p. 2179.
39. Nenițescu, C. D., **Tratat elementar de chimie Organică**, Vol. II, ed. IV, București, Editura tehnică, 1958, p. 26.

40. Brown, T. L., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3513.
41. McBee, E. T., Christman, D. J., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 755.
42. Josien, M. L., Calas, R., Compt. Rend., **240**, 1955, p. 1641.
43. Brown, T. L., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1615.
44. Peltier, D., Pichevin, A., Dizabo, P., Josien, M. L., Compt. Rend., **248**, 1959, p. 1148.
45. Josien, M. L., Peltier, D., Pichevin, A., Compt. Rend., **250**, 1960, p. 1643.
46. Krueger, P. J., Thompson, H. W., Proc. Roy. Soc., Londra, A **250**, 1959, p. 22.
47. Hunsberger, J. M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 5626.
48. Jones, R. N., Herling, F., J. Org. Chem., **19**, 1954, p. 1252.
49. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 503.
50. Russel, R. A., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1955**, p. 479.
51. Jones, R. N., Humphries, P., Herling, F., Dobriner, K., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 3215.
52. Bellamy, L. J., citat [1], p. 185.
53. Hall, H. K., Zbinden, R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6428.
54. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., **Infrared Spectra**. În: Katritzky, A. R., **Physical Methods in Heterocyclic Chemistry**, Vol. II New York, Academic Press, **1963**, p. 188.
55. Angell, C. L., Gallagher, B. S., Ito, T., Smith, R. J. D., Jones, R. N., **The Infrared Spectra of Lactones**, National Research Council, Ottawa, Canada, 1960.
56. Bartlett, P. D., Stiles, M., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 2810.
57. Wiley, R. H., Esterle, J. G., J. Org. Chem., **22**, 1957, p. 1257.
58. Jones, R. N., Gallagher, B. S., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5242.
59. Korte, F., Büchel, K. H., Göhring, K., Angew. Chem., **71**, 1959, p. 523.
60. Bohlmann, F., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1519.
61. Prey, V., Kerres, B., Berbalk, H., Monatsh. Chem., **91**, 1960, p. 774.
62. Farmer, V. C., Spectrochim. Acta **15**, 1959, p. 870.
63. Okumura, K., Kotera, K., Yakugaku Zasshi, **81**, 1961, p. 311.
64. Jones, R. N., Angell, C. L., Ito, T., Smith, R. J. D., Can. J. Chem., **37**, 1959, p. 2007.
65. Olsen, S., Russwurm, H., Liebigs Ann. Chem., **639**, 1961, p. 1.
66. Woodward, R. B., Kovacs, E. G., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 1009.
67. Wheeler, D. D., Young, D. C., Erley, D. C., Erley, D. S., J. Org. Chem., **22**, 1957, p. 547.
68. Hochstein, F. A., Pasternack, R., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 3905.
69. Graf, W., Girod, E., Schmidt, E., Stoll, W. G., Helv. Chim. Acta **42**, 1959, p. 1085.
70. Brooks, C. J. W., Eglinton, G., Margrill, D. S., J. Chem. Soc., **1961**, p. 308.
71. Duncason, L. A., J. Chem. Soc., **1953**, p. 1207.
72. Mateescu, Gh. D., Nenițescu, C. D., Avram, M., St. cerc. chim., **10**, 1962, p. 65.
73. Searles, S., Tamres, M., Barrow, G. M., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 71.
74. Whiffen, D. H., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1946**, p. 1005.
75. Miller, F. A., Carlson, G. L., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 3995.
- 75a. Baldwin, J. E., Roberts, J. D., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1964, p. 2441.
76. Bellamy, L. J., citat [1], p. 127.
77. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 456.
78. Dauben, W. G., Epstein, W. W., J. Org. Chem., **24**, 1959, p. 1595.
79. Bellamy, L. J., Connolly, B. R., Phillipotts, A. R., Williams, R. L., Z. Elektrochem., **64**, 1960, p. 563.
80. Mirone, P., Chiorboli, P., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1425.
81. Nakanishi, Koji, **Infrared Absorption Spectroscopy — Practical —**, San Francisco, Holden-Day Inc., 1962, p. 184.

82. Tschamler, H., Leutner, R., *Monatsh., Chem.*, **83**, 1952, p. 1502.
83. Giguère, P. A., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 88.
84. Sheppard, N., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 1950, p. 322.
85. Minkoff, G. I., *Proc., Roy. Soc., Londra, A* **224**, 1954, p. 176.
86. Bellamy, L. J., citat [1], p. 129.
87. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 495.
88. Davison, W. H. T., *J. Chem. Soc.*, **1951**, p. 2456.
89. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I. ed. 6 București, Editura didactică și pedagogică, 1966, p. 810.
90. Thompson, H. W., Brattain, R. R., Randall, H. M., Rasmussen, R. S., *Infrared Spectroscopic Studies on the Structure of Penicillin*. În: *The Chemistry of Penicillin*, Princeton Univ. Press, Princeton, 1949, cap. 13; Rasmussen, R. S., *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, **5**, 1948, p. 331.
91. Fraser, R. D. B., Price, W. C., *Nature*, **170**, 1952, p. 490.
92. Price, W. C., Fraser, R. D. B., *Proc. Roy. Soc., Londra, B* **141**, 1953, p. 66.
93. Mecke jr. R., Mecke, R., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 343.
94. Becher, H. J., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1593.
95. Randall, H. M., Fowler, R. G., Fuson, N., Dangel, J. R., *Infrared Determination of Organic Structure*, New York, van Nostrand, 1949.
96. Richards, R. E., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, **1947**, p. 1248.
97. Bellamy, L. J., citat [1], p. 203.
98. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 514.
99. Thompson, H. W., Nicholson, D. L., Short, L. N., *Discussions Faraday Soc.*, **9**, 1950, p. 222.
100. Weckerlin, S., Lüttke, W., *Z. Electrochem.* **64**, 1960, p. 1228.
101. Pinchas, S., Samuel, D., Weiss-Brodsky, M., *J. Chem. Soc.*, **1961**, p. 1688.
102. Kniseley, R. N., Fassel, V. A., Farquhar, E. L., Gray, L. S., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1217.
- 102 a. Tsuboi, M., *Bull. Chem. Soc. Japan* **22**, 1949, p. 215; Zen-schi Yoshida, *Tetrahedron Letters*, **32**, 1965, p. 2757.
103. Bellamy, L. J., citat [1], p. 206.
104. Davies, M., Hallam, H. E., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1951, p. 1170.
105. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 521, lit. citată.
106. Bellamy, L. J., citat [1], p. 209.
107. Miyazawa, T., Shimanouchi, T., Mizushima, S. I., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, p. 408.
108. Cannon, C. G., *Microchim. Acta*, **1955**, p. 555, citat după [102].
109. Halman, M., Pinchas, S., *J. Chem. Soc.*, **1958**, p. 1703.
110. Nakanishi, Koji, citat [81], p. 199.
111. Bellamy, L. J., citat [1], p. 216.
112. Buswell, A. M., Rodebush, W. H., Roy, M. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 2444; Buswell, A. M., Downing, J. R., Rodebush, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2759.
113. Davies, M., Evans, J. C., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 342.
114. Sutherland, G. B. B. M., *Advance in Protein Chemistry*, Vol. II, New York, Academic Press, 1952, p. 291.
115. Darmon, S. E., Sutherland, G. B. B. M., *Nature*, **164**, 1949, p. 440.
116. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Nagakura, S., Kuratani, K., Tsuboi, M., Baba, H., Fujioka, O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950.
117. Russel, R. A., Thompson, H. W., *Spectrochim. Acta* **8**, 1956, p. 138.
118. Reichel, I., Bacaloglu, R., Schmidt, W., *Revue Roum. de Chimie*, **9**, 1964, p. 299.
119. Bellamy, L. J., citat [1], p. 217.
120. Lenormant, H., *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, 1948, p. 33; *Ann. Chim.* **5**, 1950, p. 459.
121. Cierer, A., *Naturforsch. Z.*, **8b**, 1953, p. 644, 655.
122. Davies, M., J. C. Evans, Lumley, M., Jones, R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1955, p. 761.

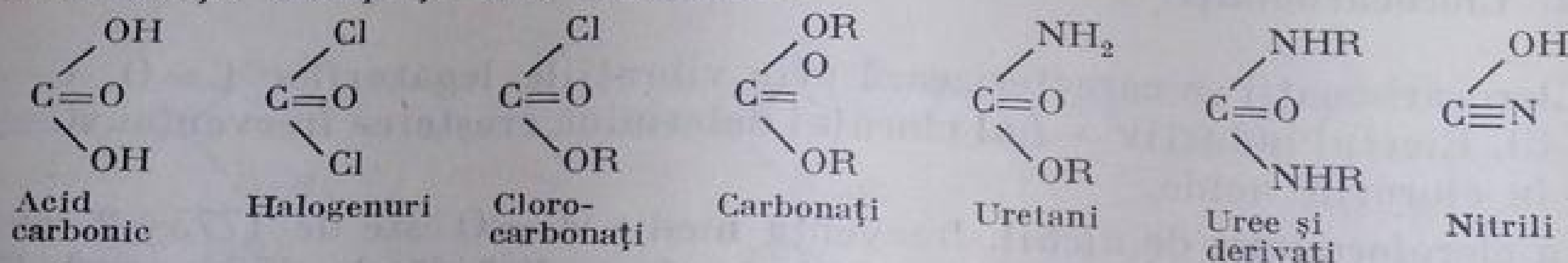
123. Bellamy, L. J., citat [1], p. 220, 205.
124. Miyazawa, T., J. Chem. Soc., Japan, **77**, 1956, p. 321, 619.
125. Kessler, H. C., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., **24**, 1956, p. 491.
126. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 525.
127. Klemperer, W., Cronyn, M. W., Maki, A. H., Pimental, G. C., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5846.
128. Bellamy, L. J., citat [1], p. 208, lit. citată.
129. Schiedt, U., Angew. Chem., **66**, 1954, p. 609.
130. Huisgen R., Brade, R., Walz, H., Glogger, I., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1437.
131. Mecke, R., Mecke jr. R., Lüttringaus, A., Z. Naturforsch., **106**, 1955, p. 367.
132. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 458.
133. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., **Infrared Spectra**. În: Katritzky, A. R., **Physical Methods in Heterocyclic Chemistry**, Vol. II, Londra, Academic Press, 1963, p. 181, 188, 193, 197, 258.
134. Ogata, N., Bull. Chem. Soc., Japan, **1961**, p. 248.
135. Katritzki, A. R., Ambler, A. P., citat [133], p. 181.
136. Sheehan, J. C., Bose, A. K., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1761.
137. Sheehan, J. C., Bose, A. K., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 5158.
138. Sheehan, J. C., Ryan, I. J., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1204.
139. Sheehan, J. C., Corey, E. J., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4756.
140. Kellie, A. E., O'Sullivan, D. G., Sadler, P. W., J. Chem. Soc., **1956**, p. 3809.
141. Ames, D. E., Grey, T. F., J. Chem. Soc., **1955**, p. 631.
142. Conroy, H., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 3046.
143. Wiley, R. H., Slaymaker, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1385.
144. Roderick, W. R., Brown, W. G., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5196.
145. Flitsch, W., Chem. Ber., **94**, 1961, p. 2494.
146. Nenițescu, C. D., citat [2], p. 820.
147. Kitson, R. E., Griffith, N. E., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 334.
148. Herzberg, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure**, Vol. II, New Jersey, Van Nostrand, Princeton, 1960, p. 333.
149. Herzberg, G., citat [148], p. 174.
150. Skinner, M. W., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., **1955**, p. 487.
151. Sheppard, N., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Soc., **1947**, p. 453.
152. Herzberg, G., citat [148] p. 199.
153. Thompson, H. W., Torkington, P., J. Chem. Soc., **1944**, p. 597.
154. Cross, L. H., Rolfe, A. C., Trans. Faraday, Soc., **47**, 1951, p. 354.
155. Thompson, H. W., Steel, G., Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 1451.
156. Brown, Th. L., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 794.
157. Mitra, S. S., J. Chem. Phys., **36**, 1962, p. 3286.
158. Allerhand, A., Schleyer, P. von R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 371.
159. Schleyer, P. von R., Allerhand, A., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1322.
160. Allerhand, A., Schleyer, P. von R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 866.

CAPITOLUL 9

DERIVAȚII ACIDULUI CARBONIC

Derivații funcționali covalenți ai acidului carbonic sînt compuși care conțin un atom de carbon central de care sînt legați doi, trei sau patru atomi ai altor elemente decît carbonul și hidrogenul [1]. Ei rezultă formal prin modi-

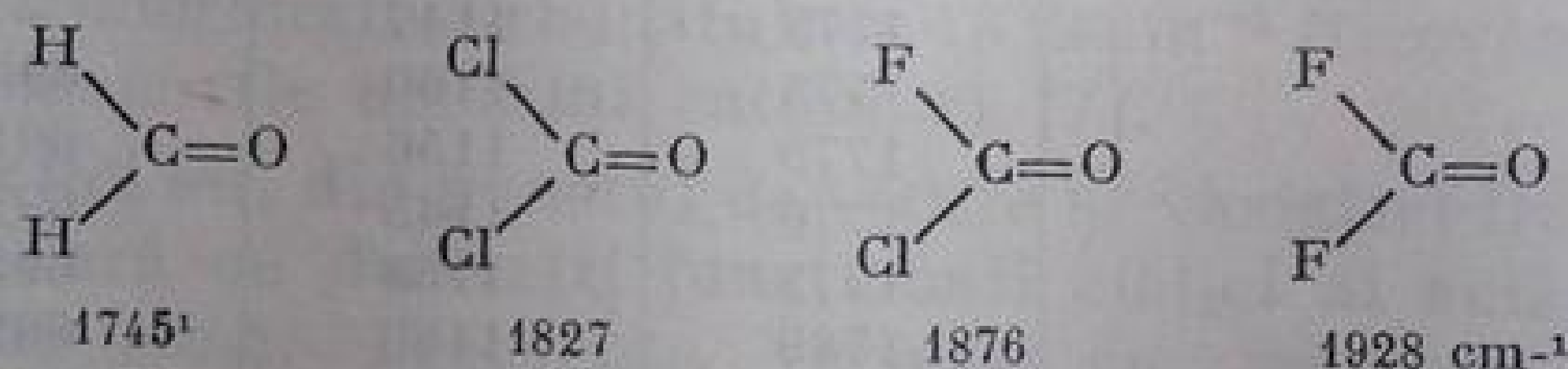
ficarea uneia sau a ambelor grupe OH din acidul carbonic. Cei mai importanți dintre acești compuși sînt următorii:



În general, derivații monofuncționali sînt nestabili și, cei mai mulți, necunoscuți în stare liberă.

1. Halogenurile acidului carbonic

Halogenurile acidului carbonic $\text{X}-\text{CO}-\text{Y}$ conțin doi atomi de halogen legați de grupa carbonil. Față de formaldehidă $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, înlocuirea celor doi atomi de hidrogen cu atomi electronegativi duce la o creștere considerabilă a frecvenței νCO [2—6]¹. Deplasarea cea mai mare o provoacă atomii de fluor care sînt cei mai electronegativi (cu efect $-I$ cel mai puternic); este de remarcant că între absorbția COF_2 și COCl_2 există o diferență de 100 cm^{-1} [2—4,6]¹.



Valoarea înaltă a frecvențelor indică o mărire a ordinului legăturii carbonoxigen de la dublu spre triplu (același lucru se observă și la grupa CO din halogenurile acizilor carboxilici). Pentru interpretarea acestui fenomen s-a admis contribuția unei structuri de tipul (568) [5]. Contribuția unei structuri polarizate (570) ar duce la scăderea frecvenței. În sprijinul acestei interpretări pledează și frecvențele înalte observate în ionii de oxocarboniu, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ (v. p. 289).

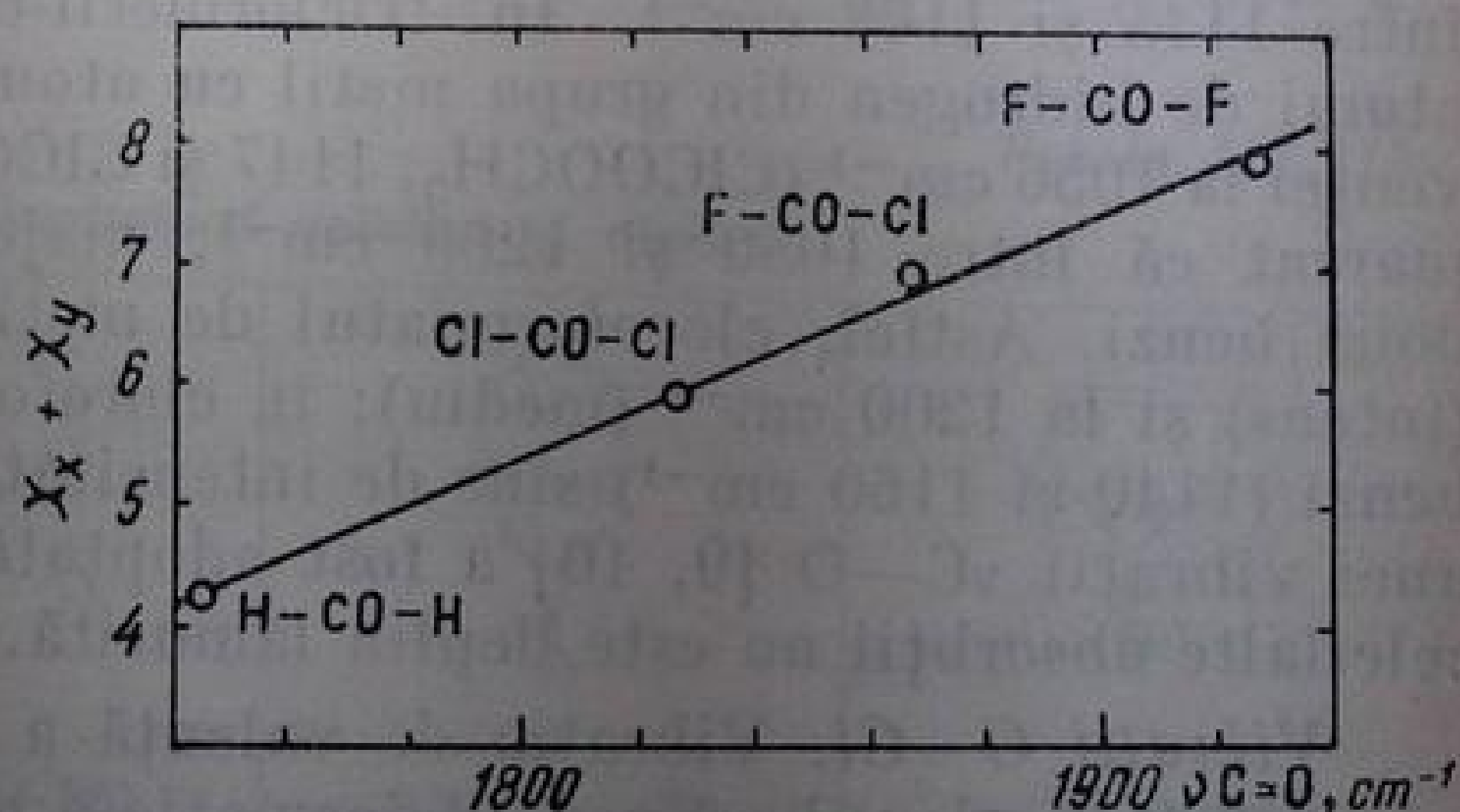
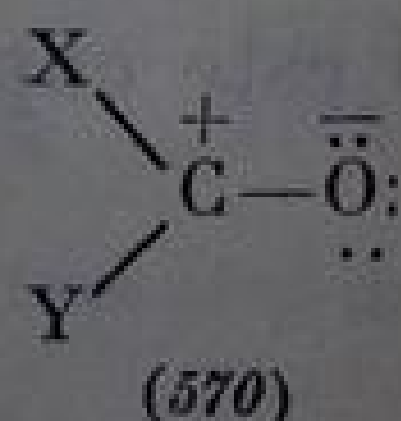
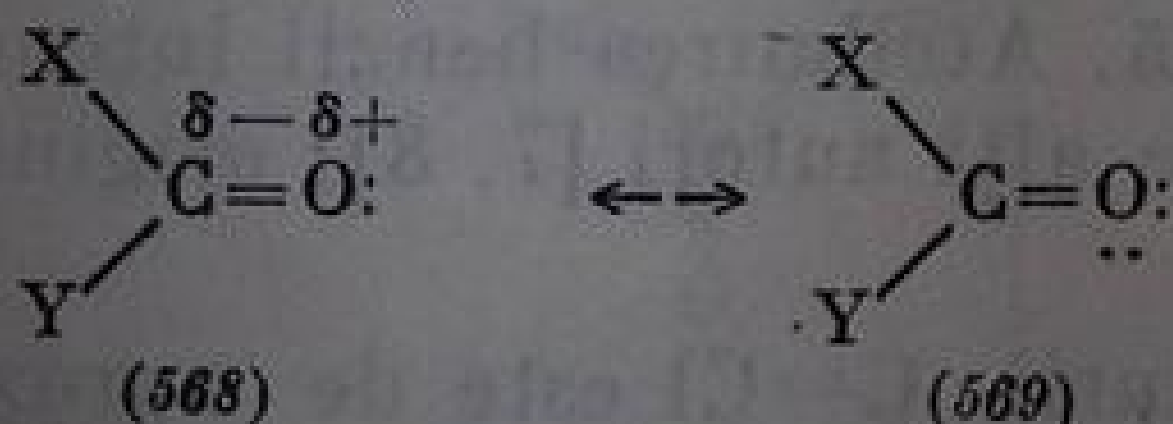


Fig. III. 103. Variația frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$ în funcție de electronegativitatea atomului de halogen din YCOX .

Între frecvența νCO și suma aritmetică ($\chi_x + \chi_y$) a electronegativităților celor doi atomi de halogen există o relație liniară, redată în fig. III.103 [6].

¹ Frecvențele observate variază de la un autor la altul.

2. Clorocarbonați

Clorocarbonații se caracterizează prin vibrațiile legăturilor $C=O$, $C-O$ și $C-Cl$. Efectul inductiv $-I$ al clorului determină creșterea frecvenței $\nu C\equiv O$ ca și în clorurile acide.

În cloroformiații de alchil, frecvența medie $\nu C=O$ este de $1775 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ [7, 8]. Clorocarbonatul de etil absoarbe, în faza lichidă, la 1776 cm^{-1} [7]; în soluție de tetraclorură sau sulfură de carbon, frecvența nu variază cu mai mult de 3 cm^{-1} . Masa grupei R din $ClCOOR$, cum și prezența unui atom de halogen în poziția β din grupa R nu aduc modificări importante de frecvență. În schimb, prezența unui atom de halogen în poziția α din grupa R provoacă o creștere simțitoare a frecvenței νCO ; $Cl-COCCl_3$ absoarbe la 1806 cm^{-1} (tabela III.211) [7].

Tabela III.211

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în cloroformiați $Cl-COOR$ (lichid) [7,8]

R	$\nu C=O$	$\nu C-O$	$\nu C-Cl$	$\delta C-Cl$
CH_3	1773	1147	—	—
C_2H_5	1775	1160	693	483
$n-C_3H_7$ și $i-C_3H_7$	1779	1156	691	483
$n-C_4H_9$ și $i-C_4H_9$	1776	1145	691	478
Alchil (C_4-C_6)	1773	1168	693	478
Alchil (C_{12})	1789	1160	692	480
$CH_2-CH=CH_2$	1799	1161	693	483
$CH_2-C_6H_5$	1761	1131	689	471
CCl_3	1806	1056	—	—

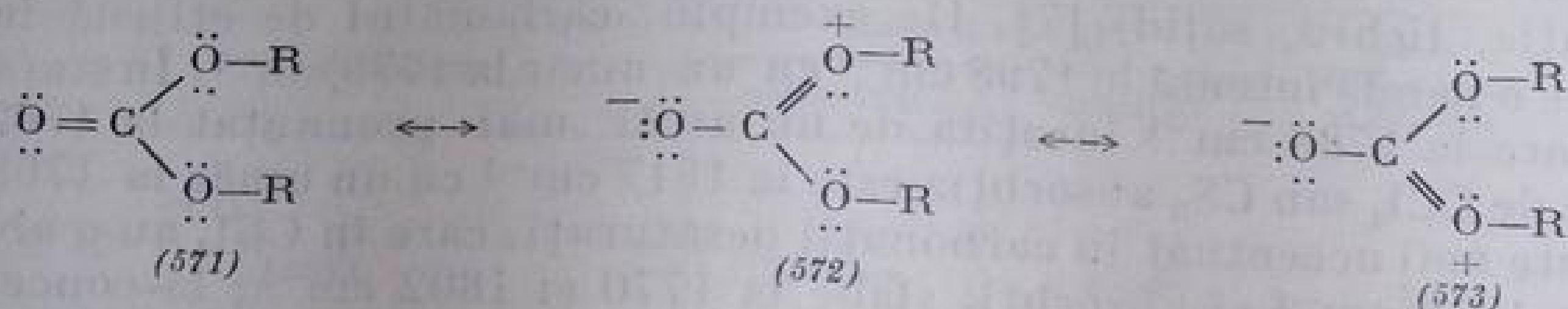
Vibrația $\nu C-O$ din clorocarbonați provoacă o absorbție intensă între 1134 și 1172 cm^{-1} [7, 8]. În clorocarbonații de alchil, frecvența este cuprinsă între 1145 și 1168 cm^{-1} . În triclorometil-cloroformiat, înlocuirea celor trei atomi de hidrogen din grupa metil cu atomi de clor provoacă scăderea frecvenței la 1056 cm^{-1} ($ClCOOCH_3$, 1147 și $ClCOOCCl_3$, 1056 cm^{-1}) [7]. Trebuie remarcat că între 1050 și 1200 cm^{-1} , majoritatea cloroformiaților prezintă două benzi. Astfel, cloroformiatul de metil (lichid) absoarbe la 1147 cm^{-1} (intens) și la 1200 cm^{-1} (mediu); în cloroformiatul de etil (lichid) cele două benzi (1140 și 1160 cm^{-1}) sînt de intensitate egală. Atribuirea benzii intense unei vibrații $\nu C-O$ [9, 10] a fost adoptată și de alți autori [7, 8]; originea celeilalte absorbții nu este deplin lămurită.

Vibrații $C-Cl$. Vibrația de valență a legăturii $C-Cl$ este de aproximativ 690 cm^{-1} ; vibrația de deformare a acestei legături este cuprinsă între 470 și 480 cm^{-1} [8] (tabela III.211).

3. Carbonați

Esterii acidului carbonic, carbonații, conțin grupa $C=O$ legată de doi atomi de oxigen (571). În acești compuși, efectul conjugării domină efectul

—I al atomilor de oxigen, măbind contribuția structurilor echivalente (572) și (573):



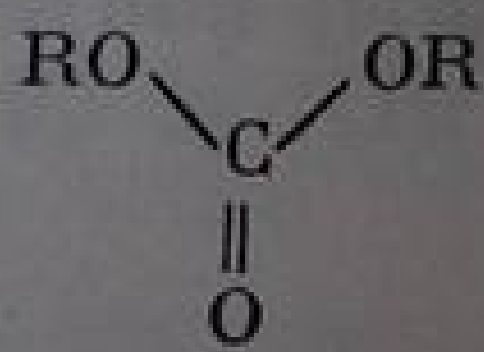
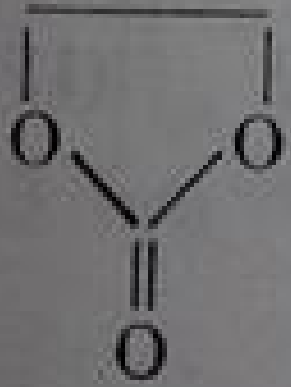
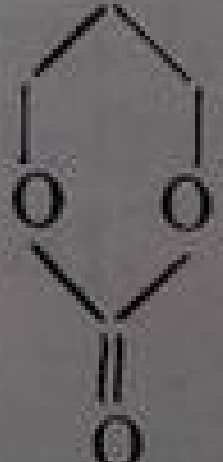

În carbonații de alchil, frecvența vibrației de valență a grupei $\text{C}=\text{O}$ este de $1740\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$, apropiată de a esterilor alchilici [7, 11] Dimetil-carbonatul absoarbe (în CCl_4) la 1755 cm^{-1} [7] iar dietil-carbonatul (în același dizolvant), la 1746 cm^{-1} [11—13]. Frecvența crește în compuși nesaturați sau aromatici, ca la esterii acizilor carboxilici cu alcooli vinilici sau aromatici. Difenil-carbonatul absoarbe la 1775 cm^{-1} . Aceasta se explică prin favorizarea structurii (571) în care electronii neparticipanți ai oxigenului sînt implicați în conjugarea cu inelul benzenic (caracterul fenolic al restului OC_6H_5). Prezența unuia sau a mai multor atomi de halogen în radicalul R mărește frecvența cu aproximativ 40 cm^{-1} . Astfel, triclorometil-carbonatul de etil absoarbe la 1780 cm^{-1} , iar di-triclorometil-carbonatul, la 1832 cm^{-1} (frecvență comparabilă cu aceea din halogenurile acidului carbonic) [7].

Carbonații ciclici au, din punctul de vedere al variației frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$, o comportare similară cu derivații funcționali ciclici ai acizilor carboxilici (anhidride, lactone etc.). Frecvența variază cu mărimea inelului, fapt care a fost atribuit modificărilor hibridizării ca rezultat al tensiunii din inel [11—14].

Deplasările (νCO) față de frecvențele din analogii aciclici variază cu mărimea inelului [12, 13]. Frecvența cea mai înaltă o au carbonații cu inel de cinci atomi (tabela III.212). Prezența unui atom de halogen în poziția α

Tabela III.212

Frecvențe νCO (cm^{-1}) în carbonați aciclici și ciclici¹

				
Lichid	1742	1798 (+56)	1747 (+5)	1830 (+88)
Soluție în CCl_4	1746	1817 (+71)	1777 (+31)	1832 (+90)

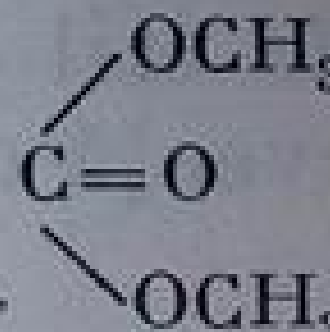
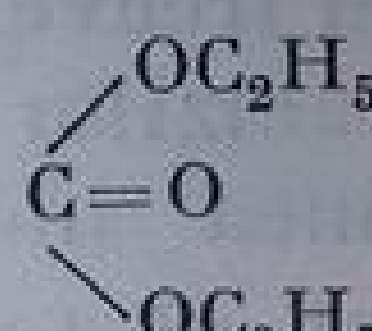
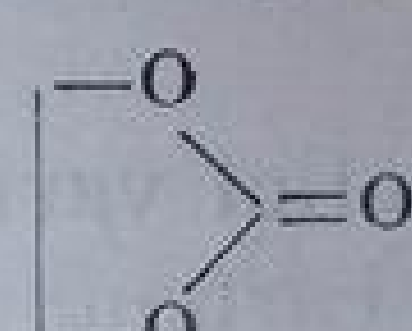
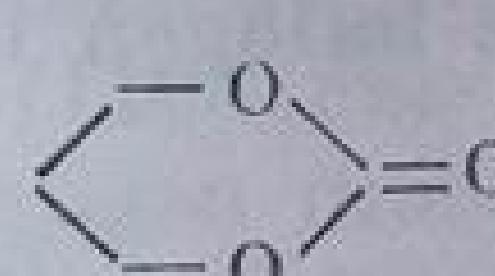
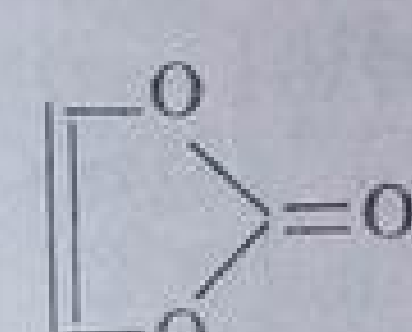
¹ În paranteze sînt date valorile $\Delta\nu\text{CO}$ (νCO ciclic — νCO aciclic)

față de oxigen aduce o creștere suplimentară a frecvenței $\nu\text{C}=\text{O}$ în carbonații cu inel de cinci atomi [7]; în carbonații cu inel de șase atomi, lipsiți de tensiune, frecvența crește mai puțin (tabela III.212).

Este de remarcat că majoritatea carbonaților au două benzi νCO ; frecvența acestor benzi (tabela III.213) variază în funcție de condițiile experimentale (soluție, lichid, solid) [7]. De exemplu, carbonatul de etilenă în stare lichidă are o bandă intensă la 1798 cm^{-1} cu un umăr la 1770 cm^{-1} . În stare solidă banda apare la 1788 cm^{-1} însoțită de un umăr mai pronunțat la 1762 cm^{-1} . În soluție de CCl_4 sau CS_2 absorbția este la 1817 cm^{-1} cu un umăr la 1763 cm^{-1} . Efectul este mai accentuat în carbonații nesaturați, care în CCl_4 au o absorbție intensă la 1832 cm^{-1} și absorbții slabe la 1770 și 1802 cm^{-1} ; la concentrarea soluției, absorbția de la 1802 cm^{-1} se intensifică. În stare lichidă banda apare la 1830 cm^{-1} cu un umăr pronunțat la 1801 cm^{-1} ; în stare solidă, banda apare la 1822 cm^{-1} cu umărul la 1796 cm^{-1} . În carbonatul propenei dubletul nu apare.

Tabela III.213

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în carbonați

Compusul	$\nu\text{C}=\text{O}$		$\nu\text{C}-\text{O}$ (banda cea mai intensă)	Bibliografie
	În stare lichidă	Soluție în CCl_4		
	1748	1755	1280	[7]
	1742	1746	1262	[12, 13]
	1798 1770 ¹	1817 1763	1077	[7]
	1747	1777		[12]
	1830 1801 ¹	1832 (1770, 1802) ²	1160, 1089	[7]

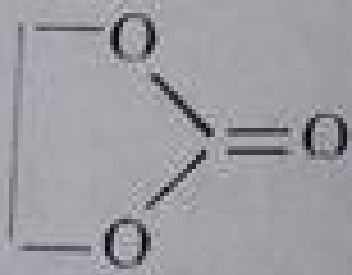
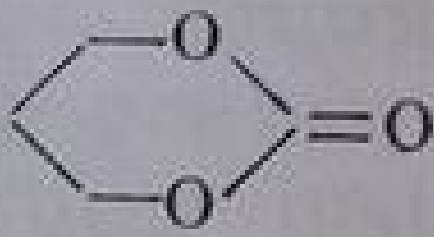
¹ Umăr.² Benzi slabe.

1. *Vibrația $\nu\text{C}-\text{O}$.* Toți carbonații prezintă benzi intense între 1050 și 1250 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor legăturii $\text{C}-\text{O}$ [11, 13]. În compuși aciclici, banda cea mai intensă din această regiune este la aproximativ 1260 cm^{-1} . În carbonații ciclici apar două benzi de intensitate comparabilă, între 1070 și 1160 cm^{-1} .

2. *Vibrațiile grupelor CH_2 .* Vibrațiile grupelor CH_2 din carbonații ciclici au comportarea din cicloalcani. Frecvența crește cu $10-40\text{ cm}^{-1}$ în inelul de cinci atomi față de inelul de șase atomi (tabela III.214).

Tabela III.214

Frecvențe νCH_2 (cm^{-1}) în carbonați ciclei [12]

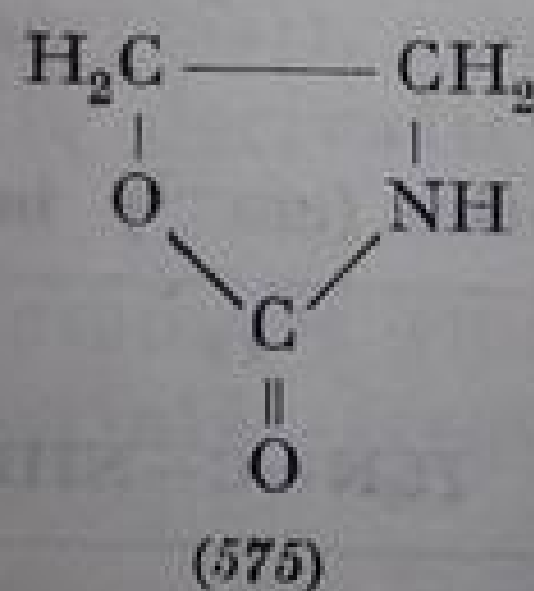
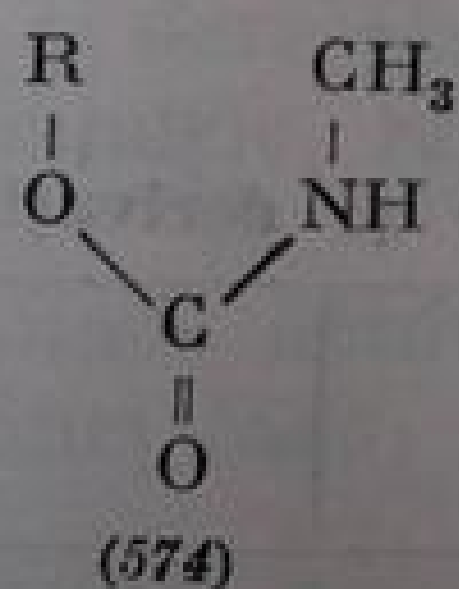
Compusul	νCH_2 (în CCl_4)		$\Delta\nu = \nu\text{CH}_2 \text{ asim} - \nu\text{CH}_2 \text{ sim}$
	asimetric	simetric	
	3002 m	2921	81
	2969 i	2907	62

4. Uretani

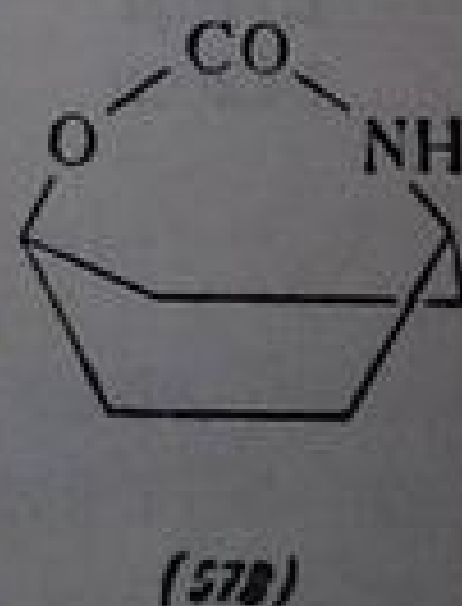
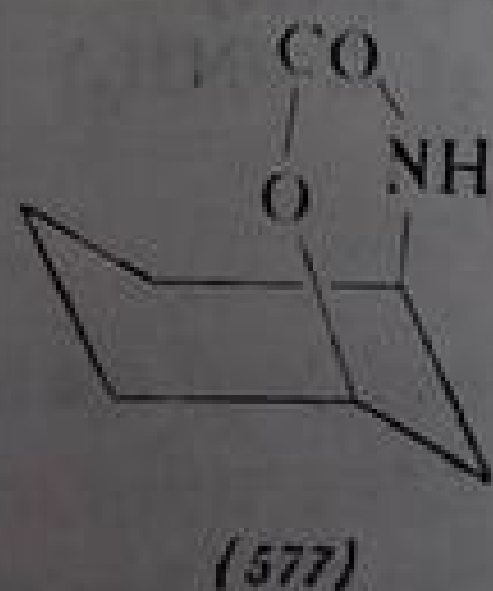
Esterii acidului carbamic conțin o grupă NH_2 și o grupă OR (R = radical alifatic, aromatic) legate de grupa CO . Conjugarea mai avansată a electronilor azotului decât a oxigenului duce la scăderea ordinului legăturii $\text{C}=\text{O}$.

Frecvența νCO variază cu starea fizică în care s-a efectuat determinarea; la uretanii ciclici, frecvența din inel de cinci atomi este mai înaltă, ca și în cazul celorlalți derivați ciclici ai acidului carbonic (v. Carbonați).

În stare lichidă, N-metil-uretanul (574) absoarbe la 1703 cm^{-1} [13], iar în soluție diluată de tetraclorură de carbon, la 1731 cm^{-1} [12]. În uretanii ciclici cu inel de cinci atomi, frecvența crește cu aproximativ 21 cm^{-1} față de analogii aciclici [13]. Oxazolidona (575) în stare solidă (în KBr) absoarbe la 1724 cm^{-1} (după [12], la 1730 cm^{-1}).

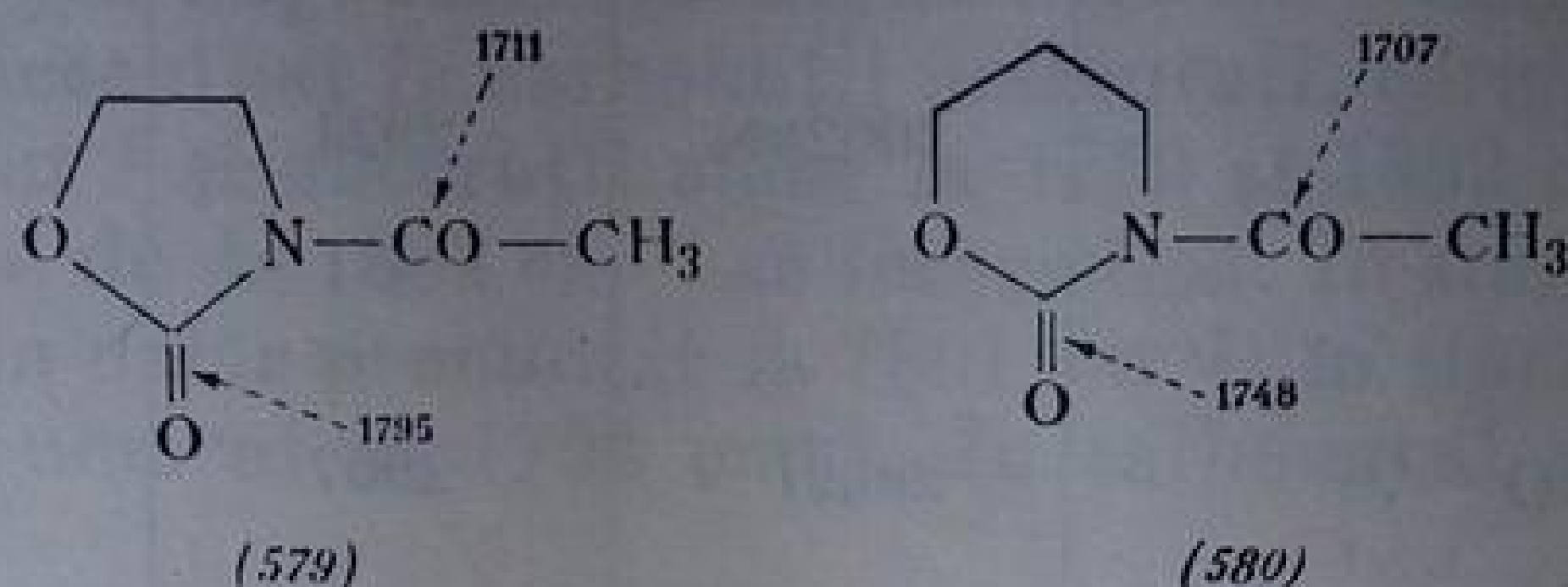


În soluție, banda se deplasează spre frecvențe mai înalte: 1783 cm^{-1} în tetraclorură de carbon și 1760 cm^{-1} în cloroform. Tetrahidrooxazinona (576) absoarbe la 1699 în KBr și 1743 cm^{-1} în CCl_4 [12].



În compușii biciclici (577) (inel de șase și opt atomi) și (578) (două inele de șapte atomi) în tetraclorură de carbon, frecvența este de 1725 , respectiv 1717 cm^{-1} .

În N-acetil-uretani se disting cele două benzi ale grupelor C=O. Astfel, N-acetil-oxazolidona (579), în stare solidă, absoarbe la 1779 și 1698 cm^{-1} ; în soluție, frecvențele cresc la 1795 cm^{-1} și 1711 cm^{-1} . La N-acetil-tetrahidro-oxazinonă (580), frecvența νCO din grupa acetyl este de 1707 cm^{-1} , iar cea din restul uretan, 1748 cm^{-1} [12].



Vibrațiile de valență N—H sînt situate în regiunea caracteristică amidelor. N-metil-uretanul absoarbe la 3469 cm^{-1} (N—H liber), iar oxazolidona (575), la 3478 cm^{-1} (N—H liber, în CCl_4) și la 3250 cm^{-1} (N—H asociat, în CCl_4). În spectrul tetrahidrooxazinonei (576), benzile apar la 3454 și 3246 cm^{-1} . [12].

5. Ureea și derivați substituiți ai ureei

Spectrul ureei [15—17] și al derivaților substituiți [18] prezintă aspecte caracteristice comune amidelor primare, secundare sau terțiare ale acizilor carboxilici. Atribuțiile exacte ale absorbțiilor sînt dificile în multe cazuri, dar benzile au practic aceleași proprietăți ca ale amidelor [18]. În tabela III. 215 se redau frecvențele caracteristice din uree, N-metil-uree și O-metil-uree [19—21].

Tabela III.215

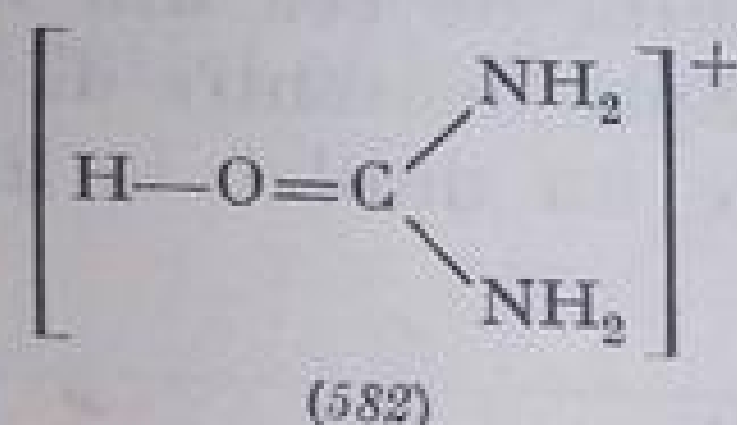
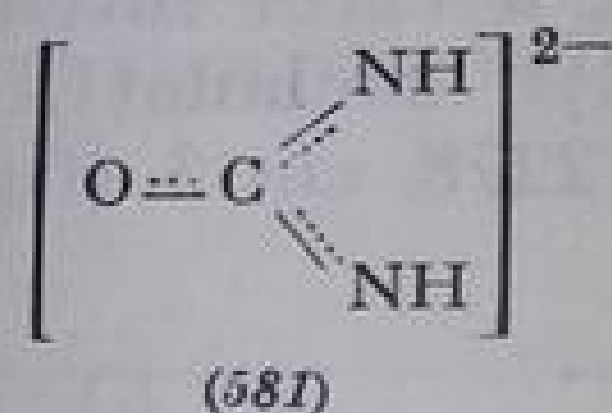
Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) în uree și derivați

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHR} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH} \end{array}$	
3455i		3435i		3450—3465m	
3350i	νNH	3330i	νNH	3225—3235i	νNH
3265		3220 ¹		3170—3180i	
1687m	νCO	1618i	$\nu\text{C}=\text{O}$	1650—1654	$\nu\text{C}=\text{N}$
1627i	$\nu\text{CO} + \delta\text{NH}$			1600—1610	$\delta\text{N}-\text{H}$
1600i		1578fi	($\nu\text{CO} + \delta\text{NH}$)		
1465i	$\text{C}=\text{N}$	1420m	(CN și C—NH ₂)	1339—1461mi	(CN și C—NH ₂)
1155m	γNH_2r				
1055s	δNH_2w				
1000s	$\nu\text{C}-\text{N}$				
790s	(CO + NHw)				

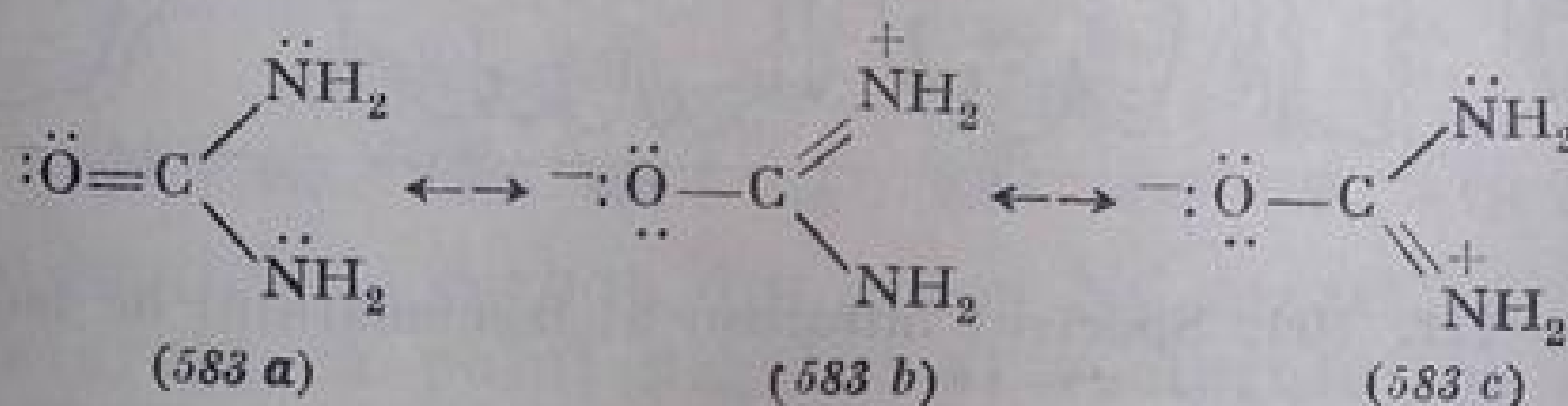
¹ Umăr

În anionul ureei (581) este favorizată polarizarea legăturii C—O, la fel ca în ionul de carbonat [15]. În cationul (582), protonul poate să fie fixat la

oxigen sau la azot. Spectrul infraroșu, analog cu al ionului de guanidiniu, izoelectronic, pledează pentru o structură de oxoniu [22].



Aducții ureei cu hidrocarburi, alcooli, derivați halogenați etc. cu catene liniare saturate au făcut obiectul unui mare număr de lucrări în scopul de a se cunoaște natura legăturilor din acești compuși. Deplasarea benzii νCO (1687 cm^{-1}) spre frecvențe mai joase ($1649\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$) în clatrați de O-alkil-izouree sprijină ipoteza contribuției structurilor polarizate (583 b, c) [21]



6. Derivații acidului cianic și izocianic

Nitrilul acidului carbonic, acidul cianic (584) și forma sa tautomeră acidul izocianic (585), nu au fost izolați în stare liberă; se cunosc însă unii derivați ai lor [23].

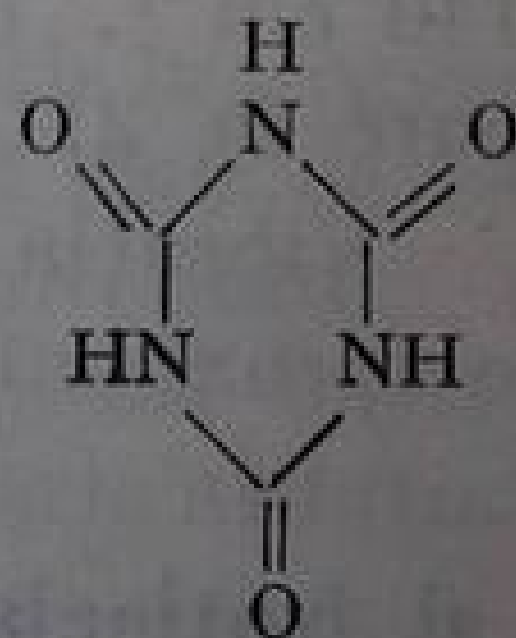


Acidul cianic și derivații O-alkilați, cianații de alchil, izolați sub formă de trimer (acid cianuric, respectiv derivații săi) conțin în moleculă sisteme ciclice deosebite.

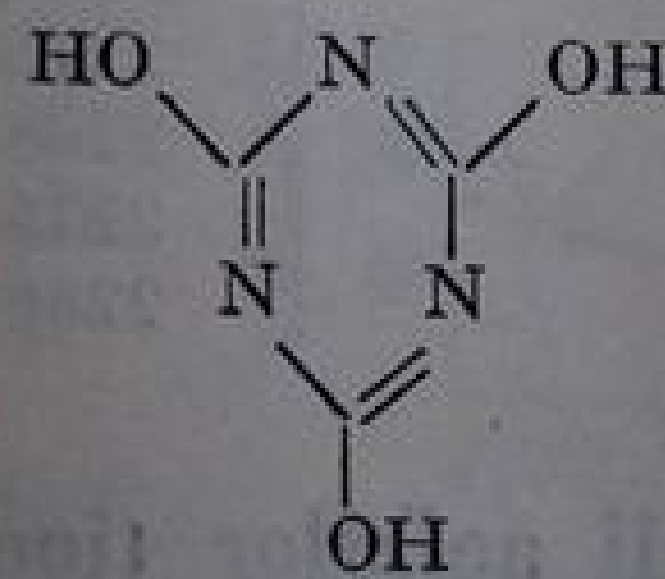
Esterii și aminele acidului cianuric (melaminele) conțin inelul heterociclic al *sim*-triazinei (586) și prezintă frecvențele caracteristice ale acestui sistem [24].



(586)



(587)



(588)

Pentru acidul cianuric au fost luate în considerație structurile (587) și (588). Spectrul infraroșu conține elemente favorabile structurii (587); grupa $\text{C}=\text{O}$ amidică absoarbe intens la 1710 cm^{-1} cu un umăr la 1800 cm^{-1} . Frecvențele $\nu\text{N}-\text{H}$ sînt de 3210 și 3060 cm^{-1} [25].

1. *Izocianații*. Izocianații, esteri ai acidului izocianic, $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$, conțin în moleculă un sistem de duble legături cumulate. Frecvențele acestui

sistem sînt caracterizate printr-o absorbție foarte intensă la aproximativ 2270 cm^{-1} , atribuită vibrației asimetrice a grupei $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ [26—30]. Banda poate fi ușor deosebită de cea din nitrili, a cărei intensitate este de circa 100 ori mai slabă. Spre deosebire de ceilalți izocianați, izocianatul de fenil $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, are un dublet la $2260-2278\text{ cm}^{-1}$ (fig. III.104).

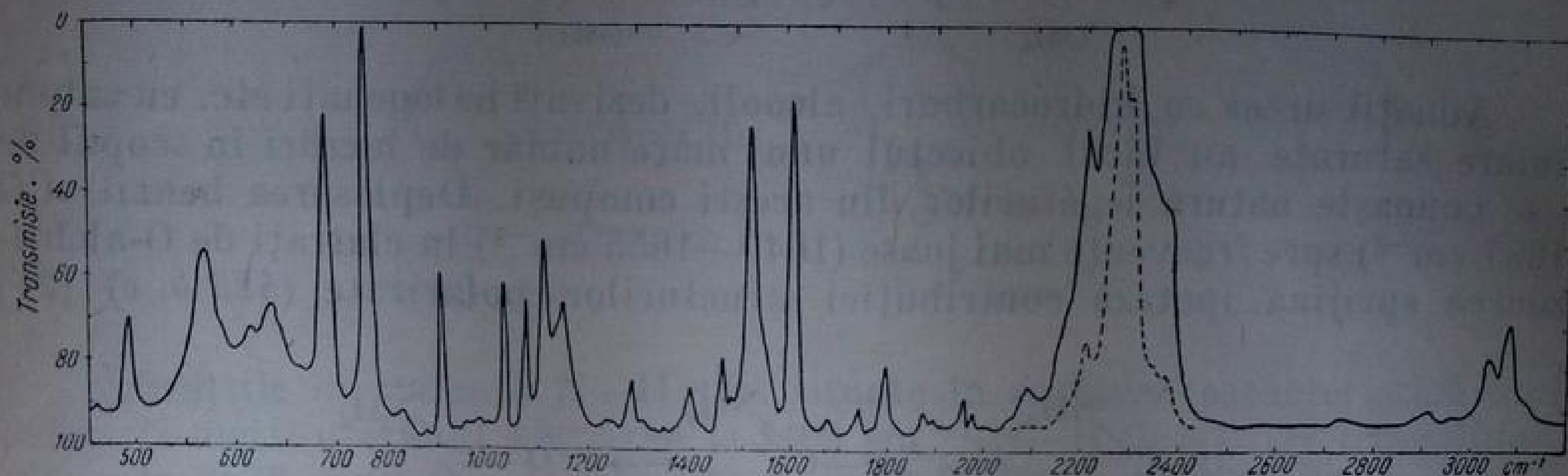


Fig. III. 104. Spectrul infraroșu al izocianatului de fenil.

Poziția benzii este extrem de constantă. Ea nu este influențată de conjugare: atât izocianații de alchil cît și izocianații aromatici absorb în același interval.

În tabela III.216 sînt redată frecvențele caracteristice ale unor izocianați.

Tabela III.216

Absorbții caracteristice în izocianați [29]

Izocianat de:	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1}
<i>n</i> -Butil	2273
Izobutil	2262
<i>n</i> -Amil	2272
Ciclohexil	2257
Fenil	2260
<i>p</i> -Clor-fenil	2262
<i>p</i> -Nitro-fenil	2262
<i>o</i> -Tolil	2273
<i>m</i> - și <i>p</i> -Tolil	2268
<i>p</i> -Etoxi-fenil	2275
Benzil	2268

Banda vibrației simetrice care apare în unii izocianați la $1350-1370\text{ cm}^{-1}$, este de intensitate slabă și, prin aceasta, mai puțin caracteristică.

2. *Carbodiimide*. Derivații cianamidei conțin sistemul de duble legături cumulate $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$. În compușii cu R alifatic sau cicloalcanic, vibrația $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ asimetrică absoarbe foarte intens la $2130-2140\text{ cm}^{-1}$. Pentru R aromatic, banda apare la $2115-2145\text{ cm}^{-1}$ [31].

Vibrația simetrică are o frecvență de aproximativ 1350 cm^{-1} [32].

7. Derivații acizilor tiocianic și izotiocianic

Ca și în cazul acidului cianic, acidul tiocianic și tautomerul său, acidul izotiocianic ($\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ și $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$) nu au fost izolați. Se cunosc însă unii derivați ai acestora.

1. *Tiocianații* $\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ absorb intens în regiunea $2140-2175\text{ cm}^{-1}$. Tiocianații alifatici absorb la limita inferioară (circa 2140 cm^{-1}), iar cei aromatici, la limita superioară ($2160-2175\text{ cm}^{-1}$) a acestei regiuni [33—35].

2. *Izotiocianații* $R-N=C=S$ alifatici au o bandă intensă între 1990 și 2140 cm^{-1} , iar cei aromatici, între 2040 și 2130 cm^{-1} . Benzile sînt de multe ori scindate sau însoțite de un umăr. Este de asemenea caracteristică o absorbție intensă la 1090 cm^{-1} pentru izocianații alifatici și la 930 cm^{-1} pentru cei aromatici.

8. Izonitrili

Izonitrili sau carbilaminele conțin radicalul organic R legat de azot. Caracterul legăturii azot-carbon din grupa NC corespunde unui *hibrid de rezonanță* între formula (589), în care atomul de carbon are un orbital neocupat și formula (590) cu legătura triplă azot-carbon, rezultată prin ocuparea orbitalului vacant de la carbon de către electronii neparticipanți ai azotului [36]:



Negativarea atomului de carbon din grupa NC rezultă din măsurările de dipolmoment, care arată că polul negativ al vectorului se află la carbon, invers decît grupa CN din nitrili.

Ordinul legăturii N—C corespunde unei stări intermediare între cele două structuri extreme. Repartiția este mult deplasată spre forma (590) [37—40].

Natura radicalului R mărește (efect $+I$) sau micșorează ordinul legăturii N—C (efect $-I$) prin favorizarea uneia sau a celeilalte structuri limită.

Frecvența grupei NC se află în regiunea triplei legături între 2100 și 2200 cm^{-1} , deci corespunzător unei contribuții importante a structurii (590). Datorită polarității grupei, absorbțiile sînt foarte intense.

Vibrația $N\equiv C$. În spectrul infraroșu izonitrilii au o bandă intensă în regiunea triplei legături, și anume între 2123 și 2183 cm^{-1} [41] (fig. III.105).

Alchil-izonitrili au frecvențe mai înalte (2140—2183 cm^{-1}) [42, 43] (tabela III.217).

Frecvența scade puțin în seria omologă de la derivatul metilic la derivatul butilic, printr-un efect de masă [43].

Izonitrili aromatici absorb la frecvențe puțin mai joase datorită unui efect slab de conjugare. Frecvența benzii fenil-izonitrilului este de 2123 cm^{-1} cu 28 cm^{-1} mai joasă decît a butil-izonitrilului (2151 cm^{-1}) din seria alifatică.

Substituenții din poziția *para* a inelului benzenic au efect neglijabil asupra frecvenței NC [44]. În dizolvanți nepolari, inerti, vibrația ν_{NC} rămîne de asemenea practic neinfluențată (tabela III.218) [44].

Datorită polarității accentuate a grupei, intensitatea absorbției ν_{NC} este aproximativ dublă față de absorbția ν_{CN} ; aceasta permite deosebirea nitrililor de izonitrili.

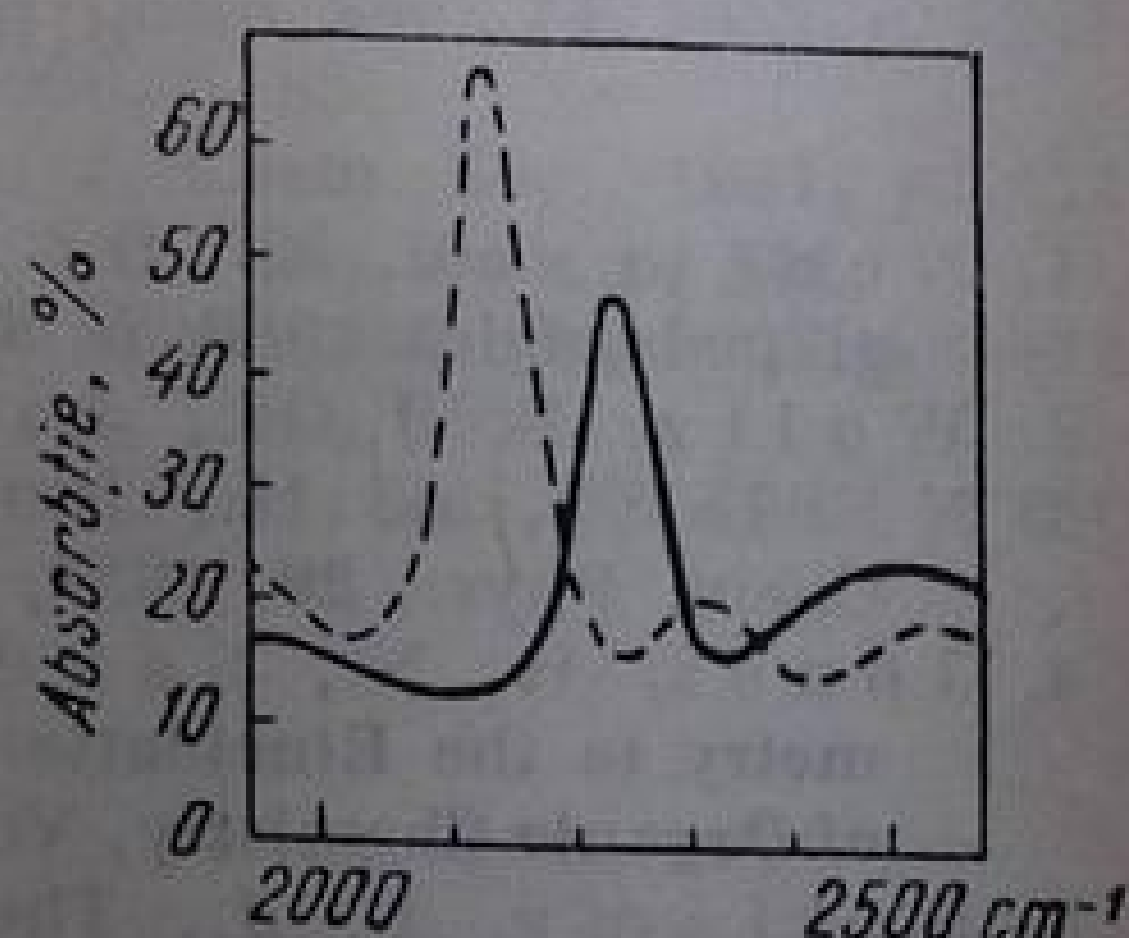


Fig. III. 105. Regiunea 2000—2600 cm^{-1} a vibrației ν_{CN}
linia continuă — nitril; linia întreruptă — izonitril.

Capacitatea de acceptori de protoni a izonitrililor la formarea de legături de hidrogen a fost intens studiată în infraroșu; acceptorul de protoni este atomul de carbon și nu cel de azot. Aceasta confirmă contribuția structurii (590), izonitrilice, în care atomul de carbon are polaritate negativă [45, 46].

Carbonul puternic bazic din $C_6H_5-CH_2-NC$ formează legături de hidrogen și cu alți donori, cum este fenil-acetilenă: frecvența νCH acetilenică scade cu 30 cm^{-1} în soluție de benzil-izonitril. În fenil-acetilenă + izonitril, dizolvate în tetraclorură de carbon, banda νCH acetilenică (3314 cm^{-1} în fenil-acetilenă) apare cu 30 cm^{-1} mai jos sub formă de umăr al benzii νNC ; aceasta arată existența unui amestec în care se găsesc legături $C-H$ asociate.

Tabela III.217
Frecvențe $\nu N\equiv C$ din izonitrili [43]

Izonitrilul	$\nu N\equiv C$, cm^{-1}
CH_3-NC	2183
C_2H_5-NC	2160
C_3H_7-NC	2151
C_4H_9-NC	2151
C_6H_5-NC	2123

Este de remarcat însă că o deplasare de frecvență mai mare în izonitrili nu înseamnă neapărat o legătură de hidrogen mai strânsă, ca în cazul compușilor hidroxilici [45, 47].

Tabela III.218
Frecvențe νNC ale izonitrililor în diferiți dizolvanți

Compusul	$CHCl_3$	CCl_4	$n-C_7H_{16}$	CS_2
C_6H_5-NC	2136	2133	2134	2130
$p-CH_3-C_6H_4-NC$	2136	2131	2132	2129
$p-Cl-C_6H_4-NC$	2136	2133	2132	2129
$p-CH_3O-C_6H_4-NC$	2140	2128	2126	2124
CH_3-NC	2142	2169	2168	—

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică 1966, p. 827.
2. Woltz, P. J. H., Jones, E. A., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 502.
3. Nielsen, A. H., Burke, T. G., Woltz, P. J. H., Jones, E. A., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 596.
4. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Organic Structure*, în A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, New York, Interscience, p. 457.
5. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co, 1959, p. 126.
6. Kagarișe, R. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 1377.
7. Hales, J. L., Jones, J. I., Kynaston, W., *J. Chem. Soc.*, **1957**, p. 618.
8. Cry, H. A., *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, p. 1488.
9. Bellamy, L. J., citat [5], p. 156.
10. Thompson, H. W., Torkington, P., *J. Chem. Soc.*, **1945**, p. 640.
11. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [4], p. 454; Bellamy, L. J., citat [5], p. 126.
12. Hall, H. K., Zbinden, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 6428.
13. Mecke, R., Mecke, R., Lüttringhaus, A., *Chem. Ber.*, **90**, 1957, p. 975.

14. Angell, G. L., Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 1178.
15. Davies, M., Hopkins, L., Trans Faraday Soc., **53**, 1957, p. 1563.
16. Yamagouchi, A., Miyazawa, T., Shimamouchi, T., Mizushima, S., Spectrochim. Acta, **10**, 1957, p. 170.
17. Becher, H. J., Chem. Ber., **89**, 1956, p. 1593.
18. Bellamy, L. J., citat [5], p. 223.
19. Dekker, Ch. A., Khorana, H. G., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1959, p. 3522.
20. Penland, R. B., Curran, C., Ouagliano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 1575 după citat [16].
21. Daniewsky, A. R., Dąbrowska, U., Piasek, Z., Urbanski, T., J. Chem. Soc., **1962**, p. 2340 și lit. citată.
22. Kutzeling, W., Mecke, R., Rev. Universelle des Mines, **9**, ser. 1959, p. 456.
23. Nenițescu, C. D., citat [1], p. 826.
24. Katritzky, A. R., Ambler, P., Infrared Spectra. În: Katritzky, A. R., **Physical Methods in Heterocyclic Chemistry**, New York, Academic Press, 1963, p. 293.
25. Neromaun, R., Badger, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 3545.
26. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [4], p. 544.
27. Bellamy, L. J., citat [5], p. 267.
28. Davison, M., J. Chem. Soc., **1953**, p. 3712.
29. Hoyer, H., Chem. Ber., **89**, 1956, p. 2677.
30. Caldwell, G. L., Thompson, H. W., Spectrochim. Acta, **13**, 1958, p. 212.
31. Meakins, G. D., Mose, R. L., J. Chem. Soc., **1957**, p. 993.
32. Nakanishi, Koji, Infrared Absorption Spectroscopy — Practical —, San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962, p. 11.
33. Lieber, E., Rao, C. N. R., Ramachandra, J., Spectrochim. Acta, **13**, 1959, p. 296.
34. Ham, N. S., Willis, J. B., Spectrochim. Acta **6**, 1960, p. 279, 393.
35. Butler, P. E. B., Eaton, D. R., Thompson, H. W., Spectrochim. Acta, **13**, 1958, p. 223.
36. Nenițescu, C. D., Chimie Organică, Vol. I, ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică, 1966, p. 858.
37. Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, New Jersey, Princeton, van Nostrand, 1960, p. 332.
38. Thompson, H. W., Williams, R. L., Trans. Faraday Soc., **48**, 1952, p. 502.
39. Williams, R. L., J. Chem. Phys., **25**, 1956, p. 656.
40. Pillai, M. G., K., Cleveland, F. F., L. Molec. Spectroscopy **5**, 1960, p. 212.
41. Bride, jr. J. J. Mc., Beachell, H. C., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5247.
42. Gordy, M., Williams, R., J. Chem. Phys., **4**, 1936, p. 85.
43. Sheppard, N., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Soc., **1947**, p. 453.
44. Cotton, F. A., Zingales, F., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 351.
45. Schleyer, P. von R., Allerhand, A., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1322.
46. Ferstanding, L., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1323, 3553.
47. Allerhand, A., Schleyer, P. von R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 866.

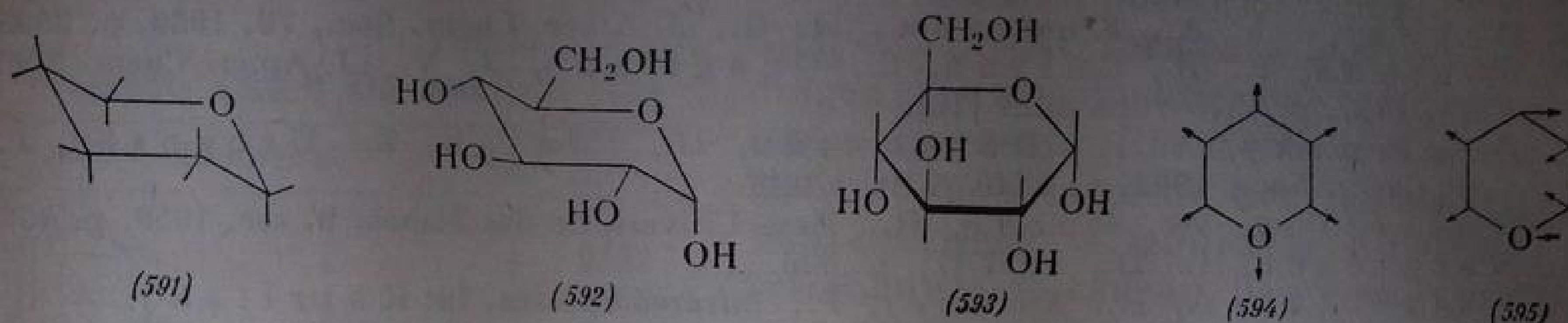
CAPITOLUL 10

HIDRAȚI DE CARBON

Spectrele infraroșii ale hidraților de carbon, chiar și ale celor mai simpli, au un aspect complex.

Interpretarea spectrelor hidraților de carbon se bazează pe studiul *spectrului tetrahidropiranului* (591), care poate fi considerat ca sistem heterociclic fundamental al multor hexoze [de ex. α -D-glucoza (592), (593)] [1]:

Spectrul tetrahidropiranului [2, 3 a] a fost interpretat prin analogie cu forma scaun a ciclohexanului. S-a atribuit vibrației simetrice (de pulsație) a inelului (594) o frecvență de 813 cm^{-1} , iar vibrației de deformare a inelului (595), frecvența de 875 cm^{-1} .



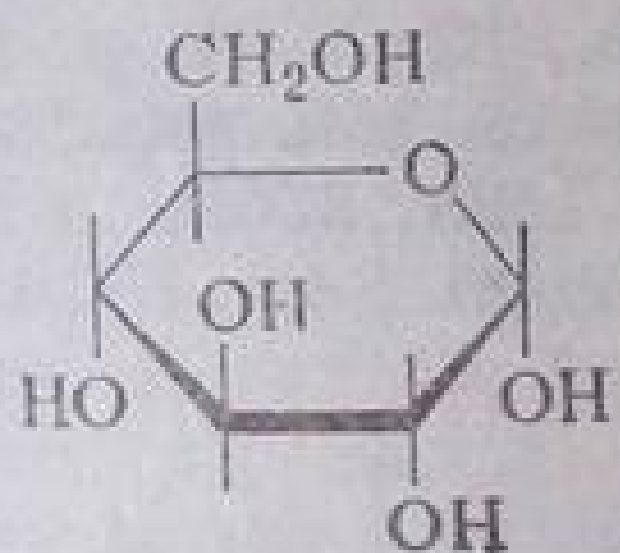
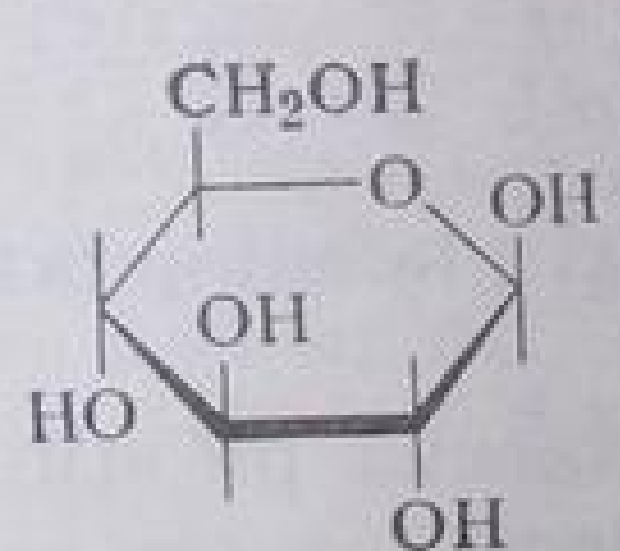
Pentru caracterizarea hidraților de carbon se folosesc benzile din regiunea $730\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, corelate cu vibrațiile de inel ale tetrahidropiranului și cu vibrațiile de deformare C—H din legăturile semiacetalice [3 a]. În regiunile de frecvență mai înaltă au loc vibrații C—O, C—C, C—H, care complică mult interpretarea spectrelor.

a. **D-Glucopiranoza.** D-Glucopiranoza și derivații săi au fost primele zaharuri studiate detaliat [1, 3,—6]. Relațiile stabilite la această monozaharidă se aplică și la hexopiranoze (galactoză, manoză etc.) sau pentopiranoze. Deoarece spectrele infraroșii ale enantiomerilor nu diferă între ele, rezultatele obținute în seria D se aplică și la seria L.

În spectrul D-glucopiranozei, cele trei moduri de vibrație caracteristice menționate au frecvențele redată în tabela III.219.

Tabela III.219

Frecvențe caracteristice în α și β -D-glucopiranoză

	Banda tip 1 cm^{-1}	Banda tip 2 cm^{-1}		Banda tip 3 cm^{-1}
		a	b	
α -D-glucopiranoză	917 ± 13	844 ± 8		766 ± 10
				
β -D-Glucopiranoză	920 ± 5		891 ± 7	774 ± 9
				

B a n d a t i p 1 (917 cm^{-1}) a fost atribuită vibrației de inel [7] corespunzând deformației asimetrice a inelului tetrahidropiranic de la 875 cm^{-1} (595) [2].

B a n d a t i p 3, care apare la 766 cm^{-1} în anomerii α , și la 774 cm^{-1} în anomerii β ai zaharurilor, corespunde benzii de la 813 cm^{-1} a tetrahidropiranolului, atribuită vibrației simetrice de inel (594).

Frecvența benzilor tip 1 și 3 este caracteristică tipului de legătură α -glicozidică dintre resturile de monozaharide [4]. Ea servește la identificarea acestor legături în oligo- și polizaharide. În tabela III.220 sînt redată frecvențele caracteristice din zaharurile cu inel piranozic.

Tabela III.220

Freevențe și atribuții în zaharuri cu inel piranozic [2,5,9]

Frecvența, cm^{-1}	Atribuția
917 ± 13	Vibrație asim de inel
970 ± 14	Vibrație sim de inel (pulsatie)
844 ± 8	Deformație C—H glicozidic (anomer α)
891 ± 7	Deformație C—H glicozidic (anomer β)
880 ± 8	Deformație C—H ecuatorial neglicozidic
867 ± 2	Deformație în plan γCH_2r
967 ± 6	Deformație CH_2 terminal

La trecerea de la dizaharide la oligo- și polizaharide cu legături α -glicozidice 1,4 se observă o modificare treptată de frecvență la ambele tipuri de benzi (tabela III.221).

Astfel, frecvența benzii tip 1 crește de la 907 (dizaharide) la 930 cm^{-1} (polizaharide), iar frecvența benzii 3 scade de la 778 (dizaharide) la 758 cm^{-1} (polizaharide) [3]. În polizaharida Nigeran, formată din resturi de α -D-glucoză unite prin legături alternate 1,3 și 1,4, frecvența absorbției este de $793 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ (tip 3). Dextranul cu resturi de α -D-glucoză, legate în pozițiile 1,6 are absorbția constantă la 917 ± 2 și $768 \pm 1\text{ cm}^{-1}$; constanța frecvenței se datorește și faptului că la legătura glicozidică nu participă un hidroxil direct legat de inelul piranozic.

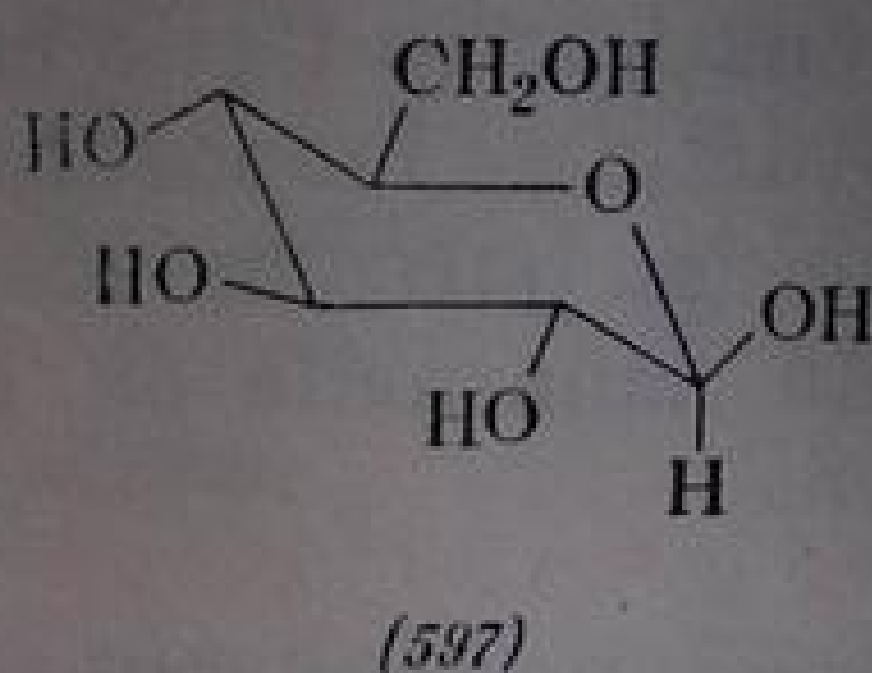
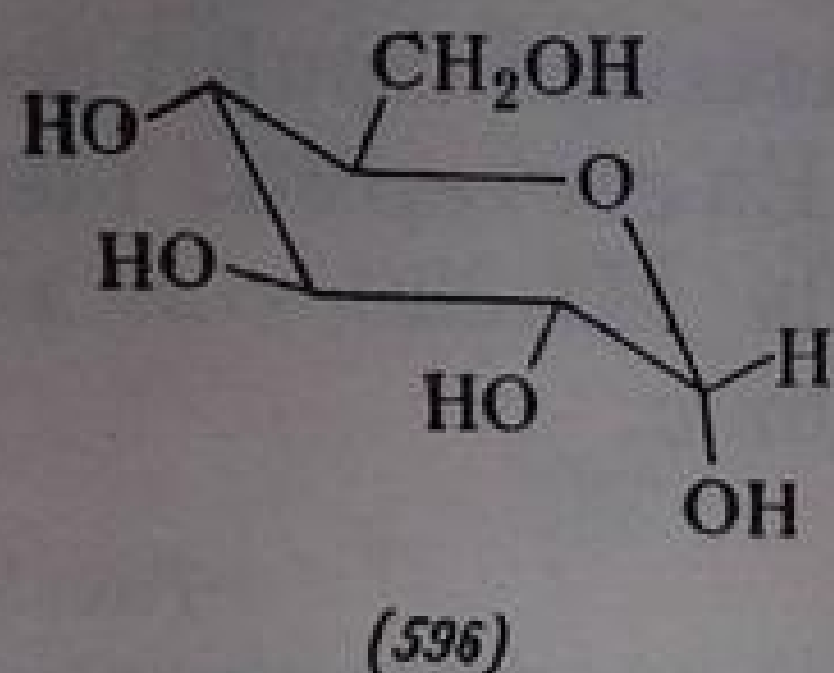
Tabela III.221

Polizaharide cu legături α -glicozidice

Legătura	Polizaharida	Tip 1	Tip 2	Tip 3
α -1,4	Amidon	930 ± 4	844 ± 8	758 ± 2
α -1,6	Dextran	917 ± 2	844 ± 8	768 ± 1
α -1,3	Nigeran		844 ± 8	793 ± 2

B a n d a t i p 2 se atribuie vibrației de deformație a legăturii CH de la atomul de carbon glicozidic (poziția 1). La această bandă diferențele între spectrele monozaharidelor și ale polizaharidelor sînt mici. Absorbția caracterizează anomerii α și β care pot fi deosebiți, după cum se încadrează în tipul 2a sau 2b (tabela III.219). La D-glucopiranoză, anomerul α are frecvența de 844 cm^{-1} , iar anomerul β , de 891 cm^{-1} . Cei doi anomeri se deosebesc prin con-

figurația hidroxilului glicozidic și de aceea și prin configurația hidrogenului legat de atomul de carbon respectiv. În forma scaun a anomerului α , al D-glucopiranozei acest atom de hidrogen este ecuatorial (596) și hidroxilul glicozidic se află în poziția axială. În anomerul β , hidrogenul este axial, iar hidroxilul glucozidic ecuatorial (597).



În anomerii β , atomul H axial din poziția 1 este apropiat în spațiu de atomul H axial din poziția 5; între cei doi atomi intervin forțe van der Waals apreciabile (interacțiuni 1,3 în inel de șase atomi) care duc la mărirea frecvenței C—H din β -D-glucopiranoză. Același fenomen apare și în β -D-galactopiranoză și β -D-manopiranoză [1]. S-a remarcat însă în α - și β -D-talopiranoză că fiecare anomer conține atât benzile tip 2 ale formei α cât și cele ale formei β ceea ce s-a atribuit prezenței a doi izomeri conformaționali la ambele forme [8]. Deoarece și unele benzi tip 1 sînt deplasate în regiunea benzii tip 2b, caracterizarea conformației anomerilor numai pe baza acestor absorbții nu este precisă.

Derivații D-galactopiranozei și D-manopiranozei au o a treia absorbție 2c la 875 cm^{-1} . Aceste monozaharide se deosebesc de glucoză prin configurația atomilor C_4 , respectiv C_2 ; prin urmare, la anomerii α apare o legătură C—H ecuatorială în plus [5]. S-a atribuit acestei legături C—H ecuatoriale frecvența de 875 cm^{-1} . (În inozitol grupele CH ecuatoriale au frecvențe sub 875 cm^{-1} , iar cele axiale, peste 890 cm^{-1} [9]).

b. **Desoxi-zaharuri.** Grupa CH_2 din inelul piranozic produce o absorbție la 867 cm^{-1} [9]. Această absorbție apare și în 4,6-O-benziliden-derivații- α -D-glucopiranozei la 877 cm^{-1} ; ea este atribuită grupei CH_2 de la C_6 , legată de restul benziliden. În inozitol și quercitol, frecvența este de 853 cm^{-1} [9], corespunzător vibrației 856 cm^{-1} din tetrahidropiran [2].

c. **Zaharuri cu inel furanozic.** Atribuțiile acestor compuși sînt mai puțin precise [10]. Se atribuie vibrației de inel frecvența de $924 \pm 13\text{ cm}^{-1}$, iar deformației CH, frecvența de $799 \pm 17\text{ cm}^{-1}$. Atomii de hidrogen fiind echivalenți, nu se fac diferențieri între anomerii α și β .

d. **Celuloza și derivații săi.** Celuloza și celulozele modificate prin procese chimice sau fizico-mecanice au fost mult studiate prin spectroscopia în infraroșu [3,11—16]. În cele ce urmează se vor trasa în linii largi numai cîteva aspecte.

În primul rînd trebuie să se menționeze că în acest domeniu determinările se referă la starea solidă (KBr, suspensia în ulei de parafină). Frecvențele cele mai utile pentru studiul structurii și al modificărilor acestor polizaharide sînt ale grupei OH. În celulozele native, principalele frecvențe utilizate în practică sînt redată în tabela III.222 [3,11—13].

Din studiul legăturii de hidrogen din materialul celulozic se pot trage concluzii în ce privește cristalinitatea probei, modificările care se produc la tratarea în diferiți agenți chimici și fizici, polimorfism etc. [3, 13]. În bumbacul brut, absorbția νOH asociat are frecvența de 3356 cm^{-1} , iar în linters frecvența este de 3330 cm^{-1} . În bumbacul modificat chimic, absorbția νOH apare la frecvențe mai înalte: în metil-celuloză preparată din linters, absorbția apare la 3401 cm^{-1} , iar în etil-celuloză de aceeași proveniență, la 3425 cm^{-1} . Acetatul de celuloză are frecvența și mai mare, și anume de $3497\text{--}3509\text{ cm}^{-1}$, iar carboximetil-celuloza, de la circa 3378 cm^{-1} . Celuloza regenerată din acetat are frecvența mai joasă (3400 cm^{-1}) față de circa 3490 cm^{-1} în celuloza parțial acetilată. Valorile menționate au caracter comparativ; se trage, însă, concluzia că reacțiile au loc în regiunea amorfă.

Prin deuterare s-a demonstrat că în regiunea de cristalinitate avansată are loc un schimb foarte mic de la OH la OD. Pe baza intensității benzii OH

se poate determina proporția de OH schimbat; se deuterează ușor porțiunile amorfe. Pe această cale se poate determina precis gradul de cristalinitate [14].

Prin studiul cu radiații infraroșii polarizate se poate urmări orientarea catenelor de macromolecule în fibrele orientate [15]. Banda de deformare CH_2 de la 1437 cm^{-1} se intensifică pe măsură ce cristalinitatea crește; ea dispare la sfârșimare. Ca o măsură a cristalinității s-a propus și raportul benzilor $1449/909\text{ cm}^{-1}$ [12].

Din studiul spectrelor infraroșii rezultă că prin oxidare grupele CH_2OH se transformă în grupe COOH . În spectru apar benzi la circa 1750 cm^{-1} (COOH). Oxidarea în anumite condiții duce la grupe CHO și C=O , care apar însă hidrate; ele se pot determina prin absorbția de la 1724 cm^{-1} [12].

Prin transformarea celulozei în esteri sau eteri apar absorbții noi ale derivatului funcțional nou format și dispar parțial sau total frecvențele OH [13, 16]. Prin identificarea și studiul intensității acestor noi benzi se poate urmări procesul de modificare al materialului [13].

Tabela III.222

Frecvențe caracteristice în celuloză [13]

Frecvența cm^{-1}	Felul vibrației
3125—3571	νOH neasociat și νOH asociat
1631	H_2O
1437	Deformație CH_2w
1377	Deformație CH
1340	Deformație OH în plan
1319	Deformație OH sau CH_2w
1285	Deformație OH sau CH_2w
1247	Deformație OH sau CH_2w
1161	Neatribuit
1117	Idem
1058	Idem
1030	Idem
829	Deformație CH_2w

BIBLIOGRAFIE

1. Brook N e c l y, W., *Infrared Spectra of Carbohydrates*, În: *Advance in Carbohydrat Chemistry*, New York, Academic Press. Inc., 1957, p. 13.
2. B u r c k e t, S. C., B a d g e r, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4397.
3. Simionescu, Cr., R o z m a r i n, G h., B u l a c o v s k i, V. Al II-lea simpozion de chimie și tehnologie a celulozei și hîrtiei, Iași, 1963. În: *Celuloză și hîrtie* **14**, 1965, p. 319.

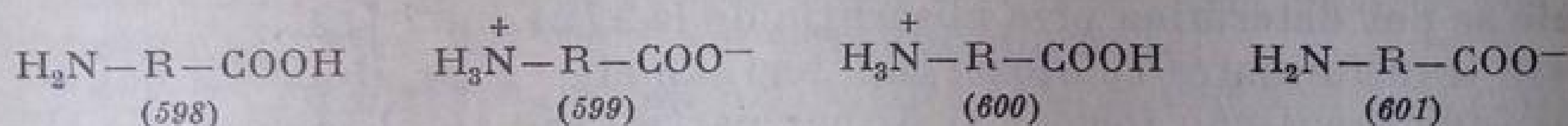
- 3 a. Woetter, H., Tschamler, H., Monatsh. Chem., **84**, 1953, p. 134.
4. Backer, A. S., Bourne, E. J., Stacey, M., Whiffen, D. H., J. Chem., Soc., **1954**, p. 171.
5. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stacey, M., Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., **1954**, p. 3468.
6. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stacey, M., Whiffen, D. H., Chemistry and Industry **1953**, p. 196.
7. Backer, S. A., Bourne, E. J., Wergel, H., Whiffen, D. H., Chemistry and Industry, **1956**, p. 318.
8. Isbell, H. S., Stewart, J. E., Frush, H. L., Meyer, J. D., Smith, F. A., J. Research Natl. Bur. Standards, **57**, 1956, p. 179; citat după [1] p. 26.
9. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stephens, R., Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., **1954**, p. 4211.
10. Backer, S. A., Stephens, R., J. Chem. Soc., **1954**, p. 4550.
11. O'Connor, R. T., DuPré, E. F., Mitcham, D., Textile Res. J., **28**, 1958, p. 382.
12. O'Connor, R. T., DuPré, E. F., McCall, E. R., Textile Res. J., **28**, 1958, p. 542.
13. O'Connor, R. T., Celulose and Fabrics. În: Clark, G. E., **The Encyclopedia of Spectroscopy**, New York, Reinhold Publ. Corp. 1960, p. 392 lit. citată.
14. Mann, J., Marrinan, H. J., Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 481.
15. Tsuboi, M., J. Polim. Sci., **25**, 1957, p. 159.
16. Hurtubise, F., Application of IR to Celulose Chemistry, Cand. Textile J., **76**, 1959, p. 53.

CAPITOLUL 11

AMINO-ACIZI. PEPTIDE ȘI PROTEINE

A. AMINO-ACIZI

În stare cristalină și în soluție, la punctul izoelectric, amino-acizii (598) se găsesc sub formă de amfioni (599) rezultați prin neutralizarea reciprocă a celor două grupe (bazică și acidă) din moleculă:



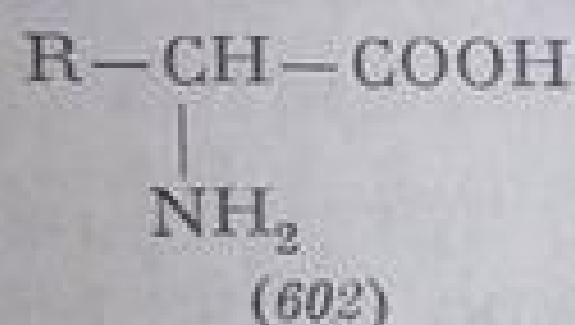
Datorită caracterului lor amfoter, amino-acizii se comportă în soluții acide ca baze, iar în soluții bazice, ca acizi, prezentându-se, în primul caz, sub formă de cationi (600), iar în al doilea caz, sub formă de anioni (601). În soluție apoasă, neutră, amino-acizii există sub formele (599), (600) și (601), datorită echilibrelor protolitice stabilite cu apa. Concentrația moleculelor neutre (598) este atât de mică, încât acestea sînt practic nedecelabile [1].

Din cauza structurii și comportării amino-acizilor în soluție, spectrele infraroșii ale acestor compuși prezintă un aspect mai complicat, riguros dependent de condițiile experimentale.

Insolubilitatea amino-acizilor în dizolvanții uzuali ai spectroscopiei în infraroșu a limitat mult timp determinările la tehnica suspensiei în ulei de

parafină (nujol) sau a pastilării în bromură de potasiu. Perfecționarea tehnicii de lucru cu soluții apoase a permis studiul mai aprofundat al acestei clase de compuși.

Studiul amino-acizilor este strâns legat de cercetările din domeniul proteinelor. De aceea, amino-acizii care au făcut obiectul studiilor în infraroșu sînt îndeosebi amino-acizii naturali obținuți la hidroliza proteinelor. Trăsătura caracteristică a acestor compuși constă, în primul rînd, în prezența grupei NH_2 în poziția α față de grupa carboxil (602).



Natura diferită a radicalului R din amino-acizii naturali imprimă un caracter special fiecăreia dintre cele șase grupe binecunoscute [1, 2]; acest caracter poate fi pus uneori în evidență și în spectrul infraroșu. Făcînd abstracție de absorbțiile radicalului hidrocarbonat R, cele două grupe funcționale se comportă, în diferite condiții, după cum urmează: în stare solidă sau în soluție apoasă, la punctul izoelectric, structura (599) este caracterizată de absorbțiile grupelor NH_3^+ și COO^- ; în mediu bazic sau în săruri solubile în apă (structura (601)), alături de benzile ionului COO^- apar și cele corespunzătoare grupei NH_2 (prezentă și în diamino-acizi); clorhidrații amino-acizilor (600) sînt caracterizați de absorbțiile grupelor NH_3^+ și COOH . Acestea din urmă suferă mici deplasări datorită vecinătății grupei polare NH_3^+ . Absorbțiile grupei COOH (dimer) apar și la amino-acizii dicarboxilici.

a. **Vibrațiile grupei NH_3^+ .** Prin analogie cu grupa CH_3 se atribuie grupei NH_3^+ o vibrație de valență asimetrică și o vibrație de valență simetrică, similare celor din clorhidrații aminelor primare.

Conform celor arătate, amino-acizii amfioni nu prezintă benzi de absorbție în regiunea vibrației de valență NH a grupei amino de la 3200 cm^{-1} . Ei prezintă o bandă lată între 3030 și 3130 cm^{-1} , atribuită vibrației de valență asimetrică a grupei NH_3^+ . Absorbția vibrației simetrice este slabă și apare între 2000 și 3000 cm^{-1} [2—6]; ea nu a fost identificată la toți amino-acizii. În majoritatea cazurilor, benzile apar la 2080 — 2140 cm^{-1} și la 2530 — 2760 cm^{-1} [6]. Absorbțiile sînt riguros dependente de structura amino-acidului; de exemplu, acidul asparagic prezintă două benzi, și anume la 1905 și 2062 cm^{-1} ; lisina absoarbe la 2083 , iar serina, la 2033 cm^{-1} [2].

Clorhidrații amino-acizilor care conțin grupa —NH_3^+ absorb între 3049 și 3145 cm^{-1} . Trebuie să se remarce că pe banda largă din această regiune apar și alte maxime, în funcție de structura amino-acidului. Lipsa unei regularități a maximelor se datorește și asociațiilor dintre moleculele de amino-acid (în stare solidă) care provoacă deplasări mari spre regiunea de frecvență joasă făcînd dificilă diferențierea absorbțiilor νOH , νNH și νCH .

În amino-acizii substituiți la azot, absorbția grupei $>\text{NH}_2^+$ sau $>\text{NH}^+$ are loc la $2250\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, respectiv 2450 cm^{-1} (ca și în clorhidrații aminelor secundare și terțiare) [6].

Vibrațiile de deformare ale grupei $\alpha\text{-NH}_3^+$ dau loc unor absorbții între 1500 și 1600 cm^{-1} , alături de cele caracteristice ionului COO^- . Banda vibrației de deformare asimetrică apare între 1610 și 1660 cm^{-1} ca umăr al benzii largi COO^- care o acoperă uneori. Banda vibrației de deformare simetrică este mai intensă și apare la frecvențe mai joase, între 1485 și 1550 cm^{-1} [2, 5, 6—9]. Vibrația asimetrică poate fi observată în compușii racemici, dar nu apare în enantiomeri [10].

Deformațiile grupei $>\text{NH}_2^+$ din amino-acizii N-substituiți (de ex. sarcosina, prolina) apar la $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$; banda este acoperită de absorbția ionului COO^- .

În clorhidrații amino-acizilor (600) care nu conțin grupa COO^- , cele două moduri de deformare ale grupei NH_3^+ pot fi ușor deosebite; astfel, la $1590\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ apare banda vibrației asimetrice, și la $1470\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, banda vibrației simetrice. În clorhidratul L-leucinei, cele două benzi au frecvențele de 1590 și 1475 cm^{-1} [11].

b. **Vibrațiile grupei COO^- .** În amfion (599) și în anion (601), cele două moduri de vibrație ale ionului carboxilat sînt ușor de identificat între 1410 și 1600 cm^{-1} . Banda vibrației asimetrice este intensă și largă ($1560\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) [6, 12]; ea acoperă uneori banda vibrației NH_3^+ . Cea de-a doua bandă, mai puțin intensă, dar ascuțită, apare în jurul frecvenței de 1410 cm^{-1} [2]. Ea este mai greu de identificat din cauza intensității mici. În alanină naturală (în KBr), cele două benzi au frecvențele de 1592 și 1412 cm^{-1} [11]. În soluție, absorbția COO^- din amfion apare la 1618 cm^{-1} ; în soluție alcalină, L-alanina absoarbe la 1570 cm^{-1} [12]. β -Alanina are aceeași frecvență (1618 cm^{-1}) în ambele condiții.

Variația absorbțiilor din această regiune, în funcție de structura amino-acidului rezultă din compararea spectrelor glicocolului în apă grea [13]. În soluție neutră, grupa COO^- din amfion (599) absoarbe la 1610 și 1400 cm^{-1} . La adăugare de DCl, aceste absorbții sînt înlocuite cu absorbția grupei COOH de la 1740 cm^{-1} (601). În mediu bazic (NaOD) reapar absorbțiile ionului carboxilat la 1590 și 1400 cm^{-1} .

c. **Vibrațiile grupei COOH .** Banda grupei carboxil apare numai în clorhidrații α -amino-acizilor monocarboxilici. În amino-acizii dicarboxilici, ea apare alături de benzile amfionului. În α -aminoacizii naturali, absorbția $\nu\text{C=O}$ este deplasată spre frecvențe mai înalte ($1724\text{--}1754\text{ cm}^{-1}$) decît în amino-acizii cu grupa NH_3^+ în poziții mai îndepărtate, a căror absorbție este normală ($1700\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$); de exemplu clorhidratul acidului δ -amino-valerianic absoarbe la 1711 cm^{-1} . Creșterea frecvenței grupei COOH în α -aminoacizi se datorește efectului atrăgător de electroni puternic $-I$, exercitat de grupa cuaternară —NH_3^+ asupra legăturilor din grupa carboxil (efect similar cu cel exercitat de atomul de halogen sau de grupe atrăgătoare de electroni,

cum sînt OH și C=O). Efectul —I al atomului de azot cuaternar se manifestă și în aminoacizii N-substituiți; de exemplu, în clorhidratul sarcosinei, $\text{CH}_3\text{NH}_2^+-\text{CH}_2\text{COOH}$, absorbția $\nu\text{C}=\text{O}$ are loc la 1757 cm^{-1} ; în N-fenil-glicocol și prolină, la 1730 cm^{-1} , în diclorhidratul ornitinei, la 1739 cm^{-1} , și în clorhidratul histidinei, la 1706 cm^{-1} .

d. **Vibrația grupei NH_2 .** În sărurile amino-acizilor, în afară de benzile grupei COO^- apar și benzile grupei NH_2 între 3300 și 3500 cm^{-1} (la frecvențe mai înalte decît ale grupelor NH_3^+ de la 3030 — 3130 cm^{-1}). Banda δNH_2 în ornitină și în lisină are frecvența la 1515 cm^{-1} . Dacă cele două grupe NH_2 se află în poziții învecinate, ca în acidul α, β -diamino-propionic, din cauza interacțiunilor între cele două grupe, banda este scindată în două componente cu frecvențele de 1546 și 1477 cm^{-1} . În acidul α, γ -diamino-butiric, interacțiunea este mai slabă și cele două benzi apar la 1515 (slab) și 1486 cm^{-1} . Histidina prezintă un fenomen similar: banda de la 1462 cm^{-1} este intensă, iar cea de la 1499 cm^{-1} , foarte slabă.

e. **Vibrațiile grupei OH.** Grupa OH din amino-acizi participă la legături de hidrogen și provoacă deplasarea benzii spre frecvențe mai joase (între 3100 și 3500 cm^{-1}). În general, hidroxi-amino-acizii au o bandă în regiunea 3300 cm^{-1} [2].

f. **Vibrațiile radicalului R.** În amino-acizii naturali, radicalul R de care este fixat restul — CHNH_2 — COOH produce unele absorbții care pot servi la identificarea termenilor individuali. De exemplu, amino-acizii monocarboxilici care conțin o catenă alchil sau izoalchil prezintă absorbțiile grupelor CH_3 la 1370 și 1450 cm^{-1} și CH_2 la 1330 cm^{-1} [14, 15]. Fac excepție glicocolul la care bineînțeles nu apare banda de la 1370 cm^{-1} , și alanina, care nu absoarbe la 1330 cm^{-1} . În fenil alanină și tirosină apare banda caracteristică a grupei fenil la 1613 cm^{-1} . Triptofanul, cu inel indolic, se deosebește de ceilalți reprezentanți printr-o absorbție intensă la 1672 cm^{-1} . Spectrele de cisteină și cistină sînt foarte asemănătoare între 1660 și 3330 cm^{-1} ; sub 1600 cm^{-1} apar unele diferențe caracteristice [2].

g. **Izomeri optici (Enantiomerii).** Amino-acizii racemici și formele optice active au spectre identice în soluție. În stare solidă apar însă unele diferențe între formele racemice și enantiomeri [16]; diferențe asemănătoare s-au observat și la derivații amino-acizilor [17, 18]. Între spectrul L-alaninei și al D, L-alaninei există diferențe mici în regiunile 2985 , 1540 și 1030 cm^{-1} [10, 16]. Prin raze X s-a stabilit că acești doi compuși au rețea cristalină asemănătoare.

Diferențe caracteristice apar între spectrele D, L-serinei racemice și L-serinei optice active, astfel încît spectrele infraroșii sînt suficiente pentru identificarea lor [3]:

	$\nu\text{ OH}$	$\nu\text{ NH}_3^+$	$\nu\text{ COO}^-$ $\delta\text{ NH}_3^+$
L-serina	3484	3 077	1600 (largă)
D, L-serina	3630—3125		1670, 1642, 1499

Aceste diferențe au fost atribuite modului diferit de asociere în cele două substanțe. Se admite că în compusul racemic există legături de hidrogen

mai puternice, prin care grupa hidroxil este legată atât de ionul COO^- cât și de grupa NH_3^+ ; de aceea în spectru nu apar vibrațiile obișnuite ale grupei OH sau NH_3^+ . În L-serină și în enantiomerul ei D-serina, grupa OH nu este, sau este foarte puțin, implicată în asociere; așa se explică apariția benzii νOH în spectrul acestor compuși la circa 3480 cm^{-1} . Aceste observații au fost confirmate și de baza spectrului de raze X [19]. Comportarea similară au și alți amino-acizi sau peptide [2, 10, 20]. Diastereoizomerii au, spre deosebire de enantiomeri, spectre diferite și pot fi distinși pe această cale [2].

h. Săruri complexe ale amino-acizilor. Sărurile complexe ale amino-acizilor cu metale tranziționale (Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} etc.) au făcut obiectul multor studii în infraroșu în scopul de a se stabili natura legăturilor între metal și ligand [21—25].

Structura complexonilor de tipul acidului etilen-diaminotetraacetic, $(\text{HOOC})_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{N}(\text{COOH})_2$ (EDTA), a fost studiată pentru a se stabili funcțiunea de ligand pe care o îndeplinește acest compus în diferite condiții [26]. S-a demonstrat că în EDTA hexadentat, toate grupele COOH sînt coordonate: apare o singură absorbție la 1650 cm^{-1} (singura între 1550 și 1750 cm^{-1}). În complexii în care EDTA este coordonat prin doi atomi de azot și trei grupe carboxil, carboxilul al patrulea, liber, se manifestă prin absorbția de la 1750 cm^{-1} , alături de cea de la 1650 cm^{-1} [24, 26].

B. PEPTIDE ȘI PROTEINE

Complexitatea structurii proteinelor se manifestă în spectrul infraroșu prin prezența unor benzi largi, intense și nediferențiate. Cauza evidentă a acestui aspect este diversitatea amino-acizilor care intră în compoziția proteinelor. Benzile largi constituie de fapt anvelopa aglomerării de benzi corespunzătoare resturilor individuale de amino-acizi, care se suprapun parțial sau total. Din această cauză, structura primară, adică natura și ordinea resturilor de amino-acizi, nu poate fi urmărită decît în rare cazuri prin spectroscopie în infraroșu. În schimb, studiul regiunilor caracteristice vibrațiilor grupei peptidice —NH—CO— poate aduce contribuții importante la elucidarea unor probleme de structură secundară prin datele referitoare la modul de asociere al catenelor polipeptidice. Investigațiile se bazează pe corelarea deplasărilor de benzi cu tăria legăturii de hidrogen, pe urmărirea comportării la deuterare a proteinelor și polipeptidelor și pe studii de dicroism în infraroșu.

Ca și în celelalte domenii ale chimiei, interpretarea spectrelor infraroșii ale moleculelor complexe de proteine se bazează pe lucrările efectuate asupra moleculelor mai simple de peptide, în care natura și succesiunea resturilor de amino-acizi este stabilită prin sinteză. În cadrul acestor lucrări s-a constatat că formele α și β ale polipeptidelor diferă prin poziția benzilor de absorbție în infraroșu, prin dicroism și prin comportarea lor la deuterare; datorită acestui fapt, în sintezele de polipeptide se pot stabili cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, condițiile de lucru pentru dirijarea reacției de polimerizare spre obținerea formelor α , β sau dezordonată.

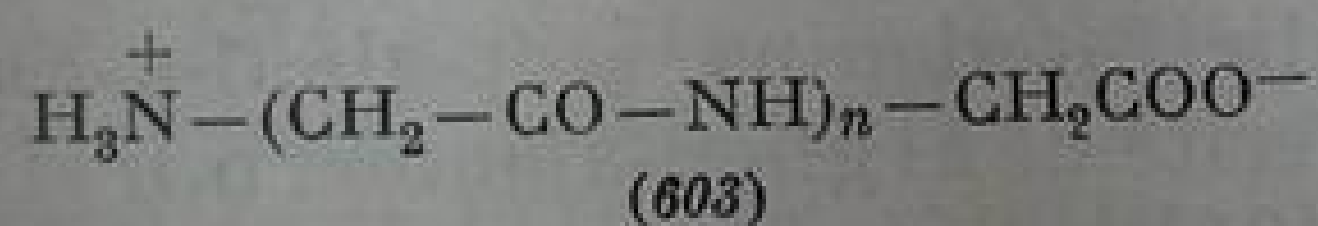
a. **Frecvențe caracteristice.** Grupa comună din peptide și proteine, —NH—CO—, implică vibrațiile caracteristice din amidele secundare. Frecvențele acestor vibrații au fost bine studiate; ele sînt descrise în capitolul respectiv. Modificările frecvențelor normale ale grupei amidice secundare, puse în evidență în spectrele infraroșii ale unor amide N-alchilate în stare solidă sau în soluții concentrate, indică prezența legăturilor de hidrogen. Studiul acestor modificări poate contribui la cunoașterea modului și gradului de asociere al catenelor polipeptidice.

În cele ce urmează se vor prezenta aspectele deosebite ale spectrelor de peptide, începînd cu cele mai simple.

Poliglicina. Din primele lucrări efectuate la peptide simple [27], formate din două pînă la șase resturi de glicocol (di-, tri-, tetra și hexaglicina) și la poliglicină [28] s-a remarcat o modificare a spectrului o dată cu creșterea masei moleculare. Astfel, glicil-glicina sau diglicina, $H_2NCH_2CONHCH_2COOH$, formată din două resturi de amino-acid, păstrează încă structura amfionică și are un spectru mai complex. La termenii superiori din serie, spectrele devin din ce în ce mai asemănătoare între ele și asemănătoare cu spectrele proteinelor. Benzile caracteristice din spectrele poliglicinelor în stare solidă prezintă frecvențele caracteristice legăturii peptidice —NH—CO—:

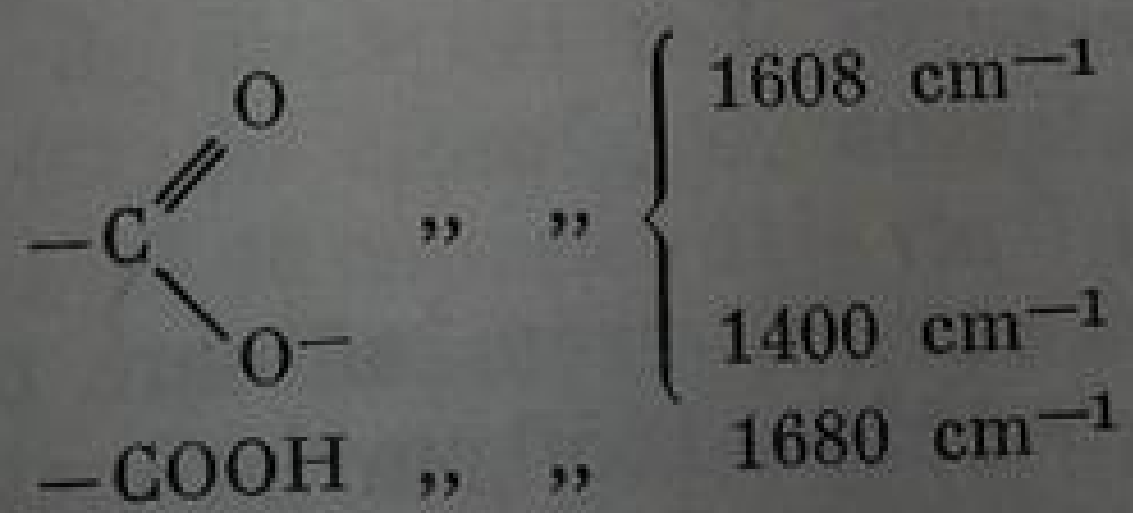
$$\begin{aligned} \nu_{NH} &\text{ la circa } 3300 \text{ și } 3080 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=O} &\text{ la circa } 1650 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{N-H} &\text{ la circa } 1515 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

În afară de aceste benzi comune tuturor poliglicinelor (603), la termenii inferiori cu 2—4 resturi de amino-acid apar și benzile datorite structurii amfionice [27]:



avînd frecvențele:

$$\begin{aligned} +\nu_{NH_3} &\text{ la circa } 3080 \text{ cm}^{-1} \\ +\delta_{NH_3} &\text{ la circa } 1630 \text{ cm}^{-1} \\ +\delta_{NH_3} &\text{ la circa } 1575 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



În poliglicinele cu greutate moleculară mică, datorită preponderenței structurii amfionice, banda grupei carboxil de la 1680 cm^{-1} nu apare decît ca un umăr slab, cu intensitate mică. La termenii superiori, banda ionului carboxilat de la 1400 cm^{-1} scade în intensitate sau dispare și se menține banda grupei carboxil neionizate de la 1680 cm^{-1} [27, 29]. Este de remarcat că această

bandă nu apare în spectrul glicocolului, în aceleași condiții, din cauza dimerizării carboxilului [27] (v. Acizi).

În regiunea 3000 cm^{-1} apar benzile corespunzătoare grupelor metilen la 2925 cm^{-1} ($\nu\text{CH}_2\text{asim}$) și 2860 cm^{-1} ($\nu\text{CH}_2\text{sim}$).

Banda de la 3300 cm^{-1} , atribuită legăturii N—H asociate, crește în intensitate pe măsură ce crește greutatea moleculară a polipeptidei.

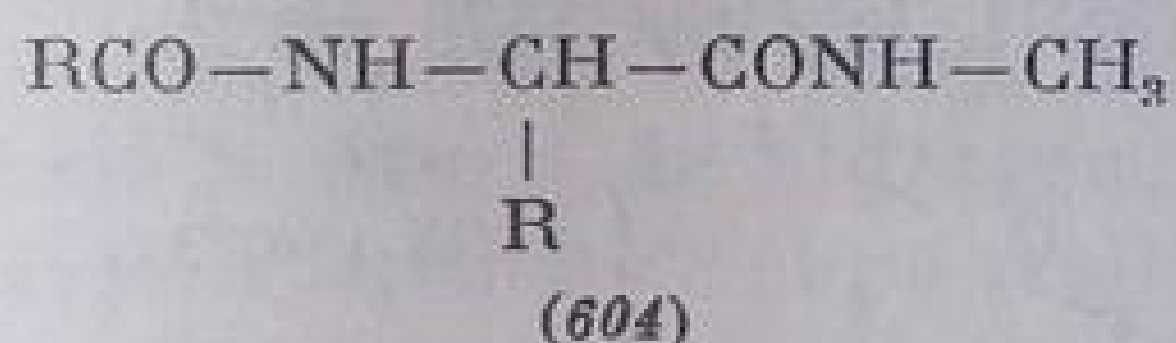
Banda de la 3080 cm^{-1} , mult discutată în literatura de specialitate [30], este înlocuită la deuterare cu două benzi având frecvențe de 2530 și 2480 cm^{-1} , corespunzătoare vibrațiilor de valență N—D [27]. În spectrul glicil-glicinei apare o bandă foarte intensă la 1015 cm^{-1} ; banda a fost considerată caracteristică structurii de diglicină datorită absenței sale la alanil-glicină și la alte peptide în care resturile de glicocol sînt separate prin amino-acizi diferiți (de ex. poli-glicil-D,L-fenil-alanina). Ea nu apare la poli-D,L-alanină sau poli- β -alanină; apare, însă, la unele forme optic active de polipeptide mixte [31,32].

În jurul frecvenței de 700 cm^{-1} , poliglicinele au o bandă intensă corelată cu frecvența γCH_2r a grupelor metilen din catene. Intensitatea acestei benzi scade la deuterare, ceea ce duce la supoziția contribuției prin cuplaj a unei vibrații NH. Banda apare și în unele peptide, polipeptide și proteine [27]. Deosebiri între spectrele peptidelor cu catene scurte, sub cinci resturi de amino-acid, și ale polipeptidelor cu greutate moleculară mai mare apar și la alți reprezentanți. De exemplu, la poli- γ -benzil-L-glutamat, spectrele compușilor cu greutate moleculară mică diferă între ele. Cu mărirea catenei polipeptidice, spectrele devin asemănătoare, ceea ce permite corelarea diferențelor observate cu conformațiile α sau β -elicoidale sau dezordonate ale catenelor [28, 33].

Peptidele optic active, avînd unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici, prezintă spectre diferite în regiunea vibrațiilor grupei —NH—CO— [31].

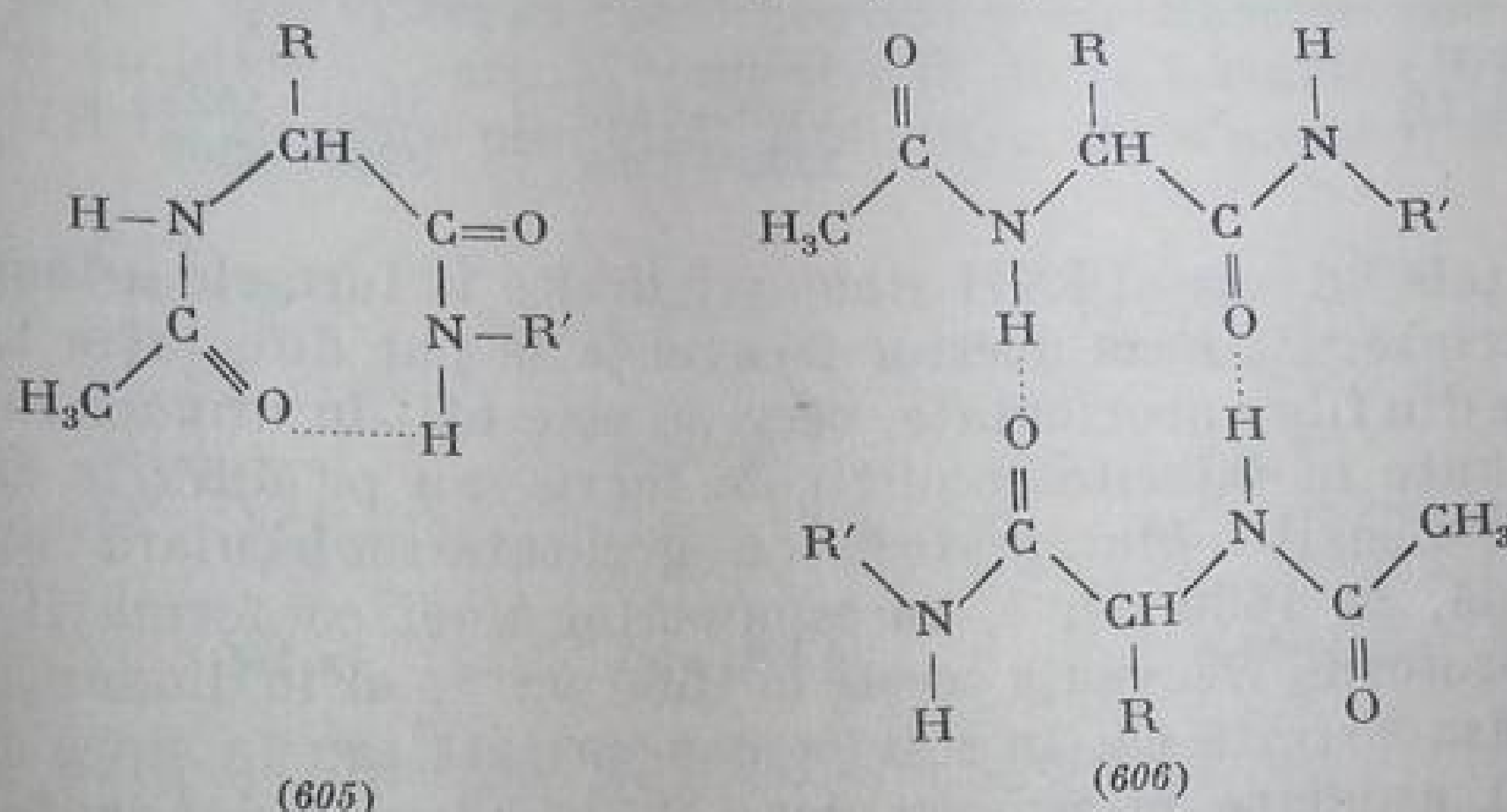
Spectrele enantiomerilor sînt identice și diferă de ale diastereoizomerilor. Astfel, de exemplu, D-glicil-D-alanina și L-glicil-L-alanina prezintă spectre identice între ele, dar diferite de al glicil-alaninei D,L și L,D care, la rîndul lor, sînt identice între ele [31].

Observațiile asupra poliglicinelor au deschis calea cercetării amănunțite a unor analogi mai simpli ai peptidelor. Aceste lucrări au constituit baza interpretării spectrelor în cazul reprezentanților complecși ai polipeptidelor și proteinelor. S-a cercetat un număr mare de N-metil-amide (604) ale amino-acizilor N-acilați, benzoilați, carbobenzoxilați etc.



Aceste molecule prezintă spectre asemănătoare cu polipeptidele atît în regiunea 3300 cît și în regiunea $1550\text{—}1650\text{ cm}^{-1}$. Acetil-glicin-N-metil-amida $\text{CH}_3\text{CONH—CH}_2\text{—CONHCH}_3$, are două benzi în regiunea vibrației de valență N—H în funcție de caracterul dizolventului și de concentrație [34—36]. În soluție diluată de CCl_4 apare la 3330 cm^{-1} o bandă atribuită grupei NH asociate; la 3450 cm^{-1} apare o altă bandă atribuită vibrației NH neasociate. Banda de la 3330 a fost atribuită vibrației grupei NH implicate într-o legătură de hidrogen intramoleculară cu grupa C=O din restul acetil, caracteristică

conformației încrețite (605) a polipeptidelor. Banda de la 3450 cm^{-1} a fost atribuită grupei NH neasociate în compuși de tipul $\text{CH}_3\text{CONHCHRCONHR}'$ [34, 35] atât în conformația încrețită (605) cât și cea extinsă (606).



În conformația extinsă, legăturile de hidrogen sînt intermoleculare. Frecvența lor este însă aproximativ egală cu a legăturii intramoleculare $-\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}-$ din conformația încrețită. Din această cauză, banda νNH de la 3330 cm^{-1} se intensifică la concentrații mari.

La acetyl-glicil-N-metil-amidă și acetyl-leucil-N-metil-amidă, banda de la 3448 cm^{-1} se scindează în două benzi: la 3460 cm^{-1} și 3425 cm^{-1} dacă determinările se efectuează în soluții foarte diluate de CCl_4 [37] (fig. III.106).

În soluție diluată de tetraclorură de carbon, acetyl-valin-N-metil-amida și acetyl-norleucin-N-metil-amida au benzi datorite grupei NH neasociate la 3472 și 3425 cm^{-1} și banda atribuită grupei NH asociate, la 3344 cm^{-1} . La concentrații mai mari, banda νNH asociat se deplasează la 3310 cm^{-1} [37]. În soluție concentrată de cloroform, în care N-metil-amidele-acetil-amino-acizilor sînt mai solubile decît în tetraclorură de carbon, spectrele acestor substanțe au aceleași benzi ca în soluția diluată de CCl_4 : apar două benzi νNH neasociat, la 3472 cm^{-1} și 3425 cm^{-1} și una νNH asociat, între 3310 și 3344 cm^{-1} . În tetraclorură de carbon, acetyl-norleucina are banda νNH asociat de două ori mai intensă decît banda νNH neasociat; în cloroform, această bandă este abia perceptibilă la concentrația de $0,1\text{ mol/l}$. De aici rezultă că dizolvantul influențează raportul la echilibru între formele (605) și (606).

În polipeptide, frecvențele caracteristice ale grupelor NH și CO apar în toate formele (α , β și dezordonată). Benzi cel mai mult studiate sînt ale vibrației νCO (amidă I) și vibrației de deformare δNH (amidă II). Frecvențele acestor benzi variază cu conformația moleculei și servesc la cercetarea structurii secundare a proteinelor și polipeptidelor [38]. Vibrația de valență νNH este mai puțin sensibilă (tabela III.223).

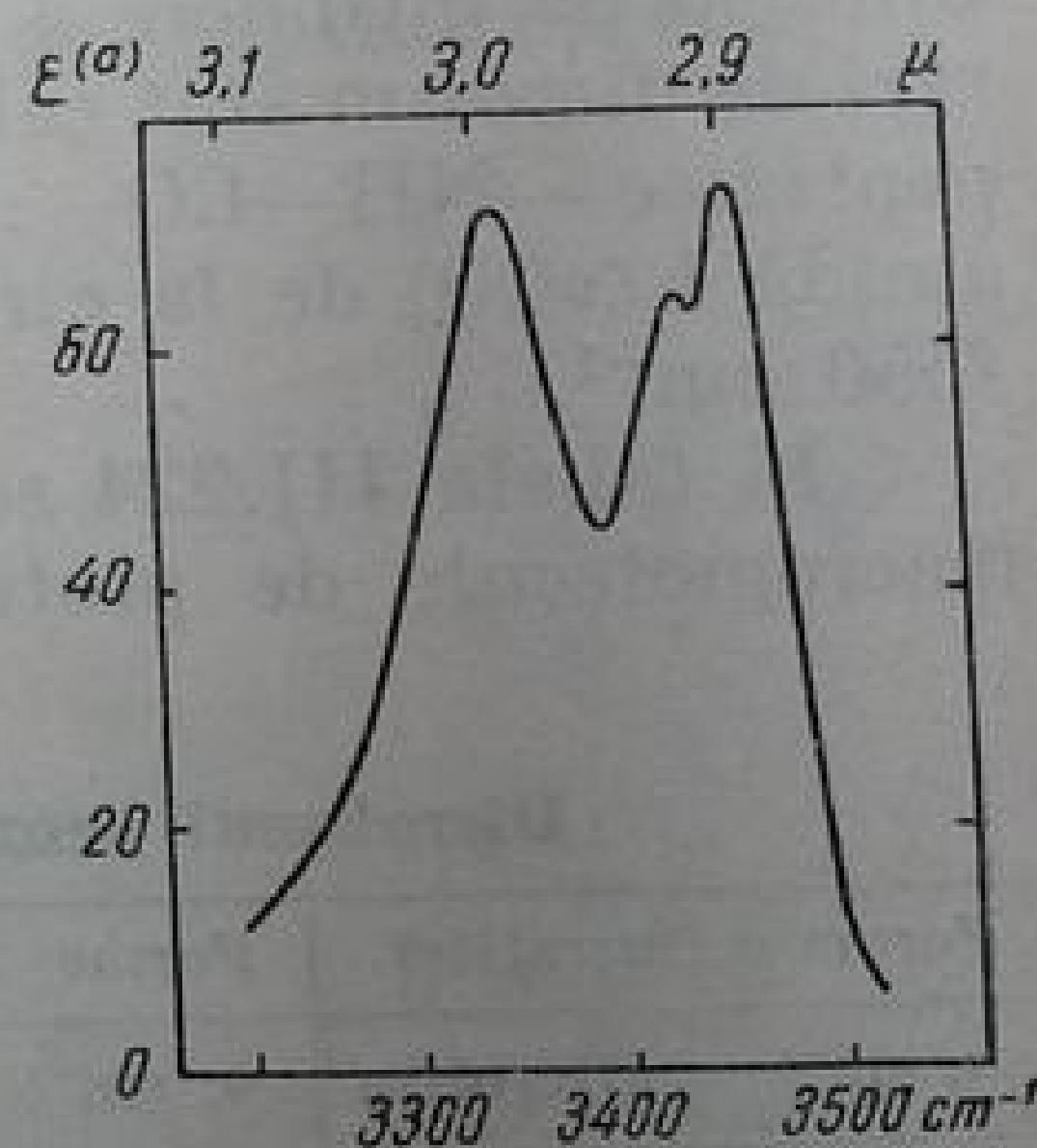


Fig. III.106. Spectrul infraroșu al acetyl-glicil-N-metil-amidei în soluție $0,0002\text{ m}$ de CCl_4 [37].

Tabela III.223

Frecvențe caracteristice în polipeptide (cm^{-1})

Tipul vibrației	Forma α	Forma β	Frecvențele legăturilor neasociate
$\nu\text{C}=\text{O}$ (amidă I)	1650—1660	1630	1680—1700
$\delta\text{N}-\text{H}$ (amidă II)	1540—1550	1520—1525	<1520
$\nu\text{N}-\text{H}$	3290—3300	3280—3300	circa 3460

Frecvențele $\nu\text{C}=\text{O}$ și δNH sînt mai înalte la formele α -încręțite decît în formele β -extinse. Pe baza acestor frecvențe se pot diferenția tipurile de catene în probe din fibre neorientate, ceea ce este util în urmărirea configurației fibrelor obținute în diferite condiții de lucru sau pe diferite căi de sinteză. Astfel, poli- γ -benzil-L-glutamatul, cu greutate moleculară mică absoarbe, în stare solidă, la 1630 cm^{-1} , corespunzător unei conformații β . În soluție diluată de cloroform, frecvența crește la 1660 cm^{-1} , iar în dioxan, la 1680 cm^{-1} . Această deplasare arată că, în soluție concentrată sau în stare solidă, β -polipeptidele sînt asociate intermolecular. Noile benzi dependente de dizolvant se atribuie unor forme solvatate.

Pe această cale s-a constatat că poli- γ -benzil-L-glutamații cu mase moleculare mari (20 000—350 000) există în forma α . În stare solidă, în cloroform sau în dioxan, frecvența benzii νCO este de $1650 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ [39].

b. **Dicroismul.** Radiațiile polarizate au fost mult folosite în cercetările referitoare la conformația polipeptidelor și proteinelor.

Pentru determinarea raportului dicroic al benzilor (v. „radiații polarizate” și „dicroism” la p. 176), direcția de referință obișnuită este axa fibrei sau direcția de întindere a filmului polipeptidic. Benzile utilizate pentru măsurări de dicroism sînt cele corespunzătoare vibrațiilor caracteristice ale grupei peptidice $-\text{NH}-\text{CO}-$: vibrația de valență νNH de la circa 3330 cm^{-1} , banda amidă I (νCO) de la circa 1650 cm^{-1} și banda amidă II (δNH) de la circa 1550 cm^{-1} .

În tabela III.224 se prezintă dicroismul benzilor caracteristice ale unor macromolecule de proteine și polipeptide în film orientat.

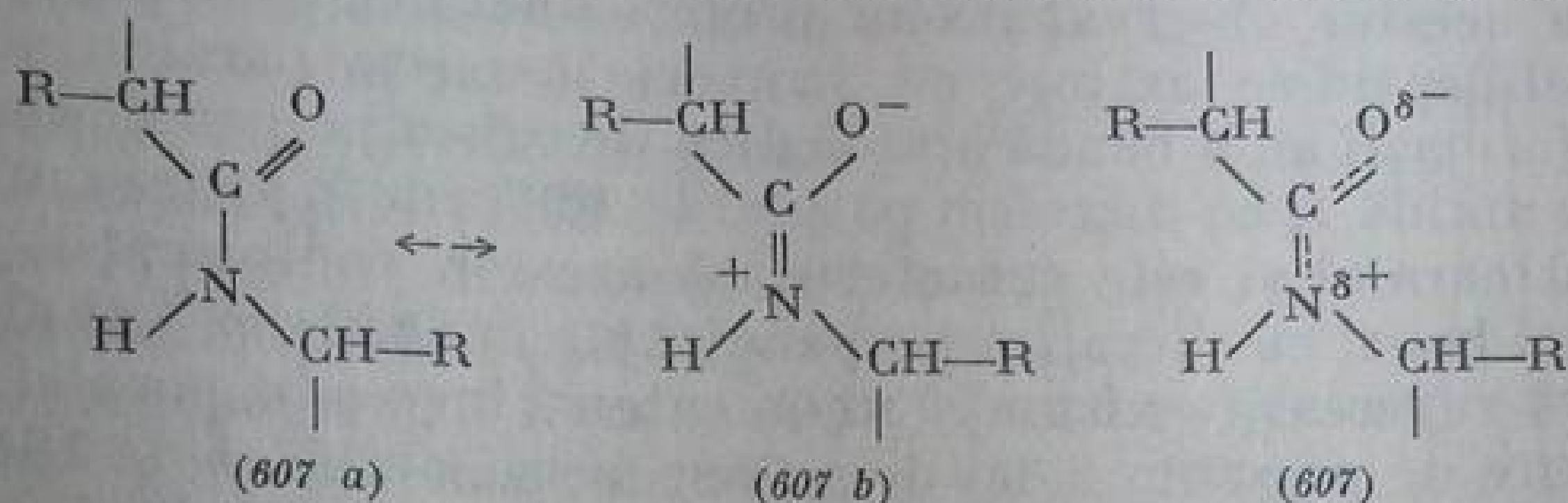
Tabela III.224

Dicroismul benzilor caracteristice în proteine și polipeptide [40]

Forme α (încręțite)		Forme β (extinse)		Colagen		Tipul vibrației
ν, cm^{-1}	Dicroism	ν, cm^{-1}	Dicroism	ν, cm^{-1}	Dicroism	
3330	π	3330	σ	3330	σ	νNH
1660	π	1640	σ	1660	σ	νCO
1545	σ	1525	π	1548	π	δNH
4830	σ	4825	π	4865	π	Armonice + combinații
4600	—	4530	π	4590	σ	

Colagenul și β -keratina prezintă dicroism perpendicular pentru vibrațiile de valență νNH și $\nu\text{C}=\text{O}$ și dicroism paralel pentru benzile δNH . Aceasta arată că grupele $\text{N}-\text{H}$ și $\text{C}=\text{O}$ sînt orientate aproximativ perpendicular pe axa fibrei [41]. În α -keratină benzile νNH și $\nu\text{C}=\text{O}$ au dicroism paralel; legăturile respective sînt deci orientate paralel cu axa fibrei.

Interpretarea rezultatelor comportării catenelor polipeptidice în infraroșu polarizat confirmă modelul straturilor încrețite propus de Pauling și Corey [42, 43] pentru formele β și modelul α -elicoidal pentru formele α . În modelul straturilor încrețite, grupele peptidice ale fibrelor sînt plane datorită conjugării amidice (v. acolo) care există între formele (607a) și (607b), iar grupele CHR ies în afara planului, alternativ, de o parte și de alta.



Catenele polipeptidice pot fi orientate toate în același sens (orientare paralelă) sau în sensuri contrare, două câte două (orientare antiparalelă) [43].

În formele α , catenele polipeptidice au aspectul unei scări în spirală în care fiecare rest de amino-acid corespunde unei trepte. Stabilitatea acestei alcătuirii se datorește legăturilor de hidrogen între grupele C=O și N—H aparținînd unor spire suprapuse. În acest caz, de asemenea, catenele pot fi orientate paralel sau antiparalel.

În soluție, catenele pot avea o formă dezordonată.

În tabela III.225 se redau valorile calculate și obținute experimental ale frecvențelor pentru diferite forme ale catenelor polipeptidice [41].

1. *Forme extinse.* Din studiul fibrei Nylon 66 (fig. III.107) rezultă că acest polimer sintetic, conținînd legături —NHCO— separate prin patru sau șase grupe metilen, există în forma *complet extinsă* cu catenele așezate *paralel*. Legăturile de hidrogen se stabilesc între grupele C=O și NH dintre catene vecine. În forma cu cristalinitate mare frecvența benzii amidă I este de 1640 cm^{-1} ; banda amidă II apare la 1540 cm^{-1} [41].

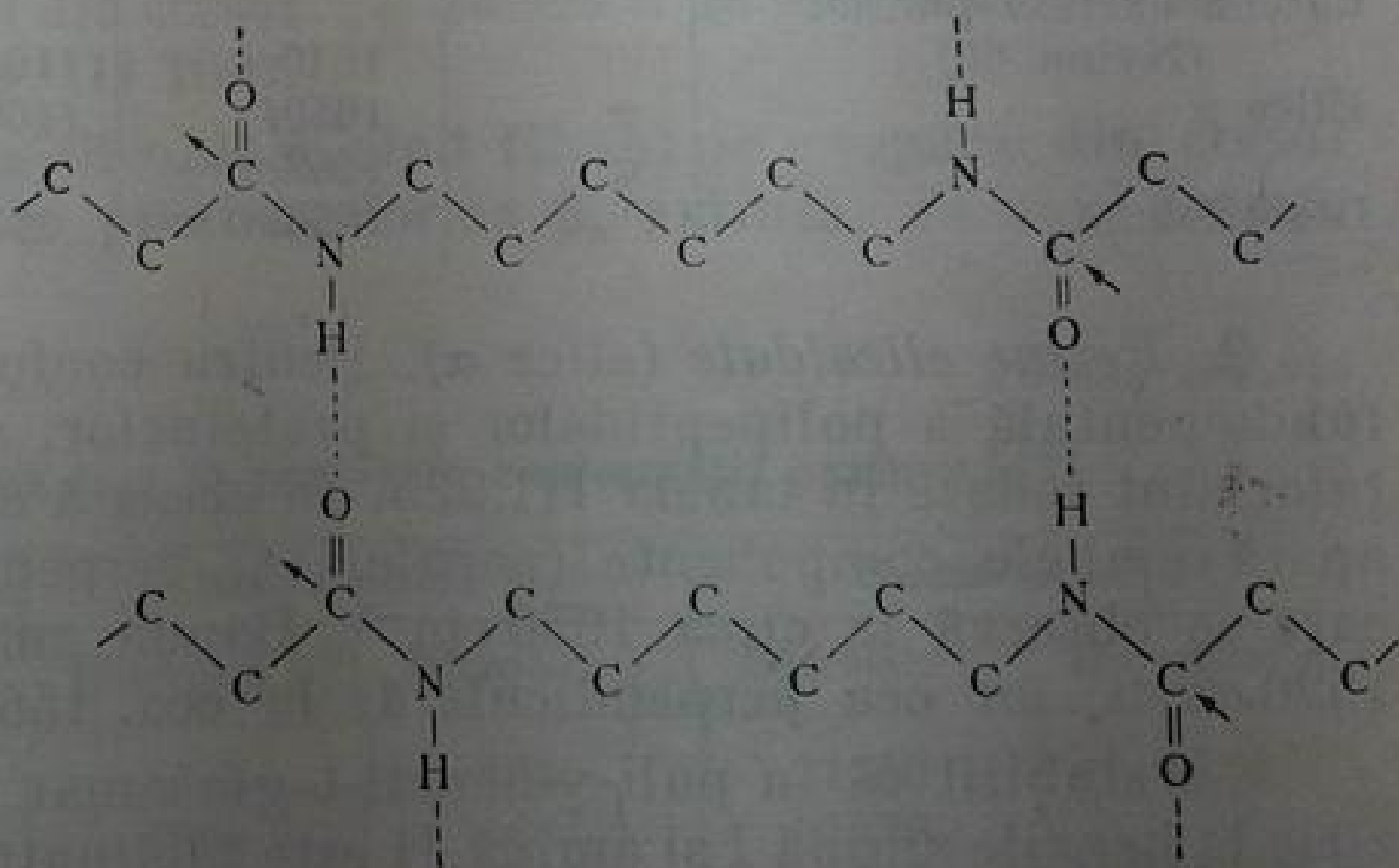


Fig. III. 107. Catene extinse (Nylon 66).

În *straturi încrețite antiparalel* ca, de exemplu, în poliglicină [27, 41], banda amidă I este dedublată; componenta de la 1685 cm^{-1} are dicroism paralel slab, iar cea de la 1632 cm^{-1} are dicroism perpendicular. Scindarea benzii ($\Delta\nu=53\text{ cm}^{-1}$) a fost atribuită unor interacțiuni vibraționale între catene. Banda amidă II are o frecvență de 1530 cm^{-1} și prezintă dicroism paralel.

Un exemplu de *straturi încrețite paralel* îl constituie β -keratina care are două benzi amidă I, una la 1645 cm^{-1} , cu dicroism paralel, și cealaltă la 1630 cm^{-1} , cu dicroism perpendicular, în concordanță cu valorile calculate de 1648 și 1632 cm^{-1} (tabela III, 225). Scindarea benzii amidă I ($\Delta\nu=15\text{ cm}^{-1}$) se datorește numai interacțiunilor între catene. Banda amidă II apare la 1530 cm^{-1} (dicroism paralel) și 1550 cm^{-1} (dicroism perpendicular).

Pe baza acestor observații s-au propus unele criterii pentru deosebirea catenelor polipeptidice extinse cu straturi încrețite paralel și antiparalel. Ambele conformații au o bandă amidă I cu dicroism perpendicular la $1630\pm 5\text{ cm}^{-1}$. Banda amidă I, cu dicroism paralel la 1695 cm^{-1} , apare numai în catene orientate antiparalel și este caracteristică acestor conformații. Prezența în spectru a unei benzi cu dicroism perpendicular la 1630 cm^{-1} și absența benzii la 1695 cm^{-1} sugerează existența unor catene încrețite paralel. Concluziile sînt confirmate de prezența celei de-a doua benzi amidă I de 1645 cm^{-1} .

În tabela III.226 se prezintă frecvențele benzii amidă I și II, cum și dicroismul cîtorva polipeptide și proteine cu catene extinse.

Tabela III.225

Frecvențe (cm^{-1}) în catene polipeptidice

Forma polipeptidei	Dicroismul	Banda amidă I		Banda amidă II	
		experimental	calculat	experimental	calculat
Straturi încrețite paralel	π	1645s	1648	1530i	1530
	σ	1630i	1632	1550s	1550
Straturi încrețite anti-paralel	π	1685s	(1685)	1530i	(1530)
	σ	1632i	1632		1540
	σ		1668		1550
Catenă extinsă paralel (Nylon 66)		1640	1640	1540i	(1540)
Elice α	π	1650i	(1650)	1516s	(1516)
	σ	1652m	1647	1546i	1540
Dezordonată		1656i	1658	1535i	1535

2. *Forme elicoidale* (elice α). Pentru conformația α -elicoidală, structură fundamentală a polipeptidelor și proteinelor, valorile calculate ale frecvențelor sînt redată în tabela III.225. În această conformație este de așteptat să apară ambele componente (paralelă și perpendiculară) ale benzii amidă I care se observă la circa 1650 cm^{-1} . Banda amidă II paralelă apare la cca. 1520 cm^{-1} , iar cea perpendiculară, la cca. 1550 cm^{-1} .

S-a stabilit că în poli- γ -benzil-L-glutamat direcția momentului de tranziție la benzile amidă I și amidă II este înclinată față de axa elicei cu $29\text{--}34^\circ$, respectiv $75\text{--}79^\circ$.

Spectrele poli- γ -benzil-L-glutamatului în film orientat (fig. III.108) și al acidului poli- α -L-glutamic în conformație elicoidală (din apă și dioxan) conțin benzile paralele și perpendiculare amidă I și amidă II ale conformației α -elicoidale (tabela III. 227) [41].

Observațiile constatate mai demult, care arată că dicroismul benzii de la 1630 cm^{-1} a formeii extinse este mai mare decît al benzii 1650 cm^{-1} din forma

α -elicoidală, se explică prin faptul că, în cazul din urmă, banda este scindată în două componente cu dicroism opus, în timp ce în primul caz este o singură bandă cu dicroism σ .

Din studiul spectrelor infraroșii ale catenelor polipeptidice elicoidale rezultă că în forma α elicea este orientată preferențial în direcția vibrației de valență și legăturile N—H și C=O sînt paralele cu axa elicei. De exemplu, în poli- γ -benzil-glutamat [44], frecvențele ν NH (3292 cm^{-1}) și ν C=O (1653 cm^{-1}) prezintă dicroism paralel; banda de deformare NH (1549 cm^{-1}) are dicroism perpendicular. Banda ν CO ester (1750 cm^{-1}) nu prezintă dicroism.

3. *Forme dezordonate.* În forma dezordonată, benzile amidă I și amidă II apar la 1660 și 1535 cm^{-1} .

În timpul cercetărilor cu radiații polarizate s-a constatat că dizolvantul din care se prepară filmul poate să favorizeze o formă sau alta. Astfel, forma β , extinsă, este favorizată la poli-D,L-alanină de către cresol, iar la poli- γ -metil-L-glutamat și la copolimerul γ -metil-L-glutamat + D,L-fenil-alanină, de către acidul formic. Dacă filmul de copolimer γ -metil-L-glutamat și D,L-fenil-alanină (1:1) se prepară din cresol se obține forma α -elicoidală (fig. III.109).

Insulina are conformație α -elicoidală cînd filmul se prepară din cresol (ν CO= 1660 cm^{-1} , dicroism σ) și prezintă forma β , extinsă, în acid formic [45, 46].

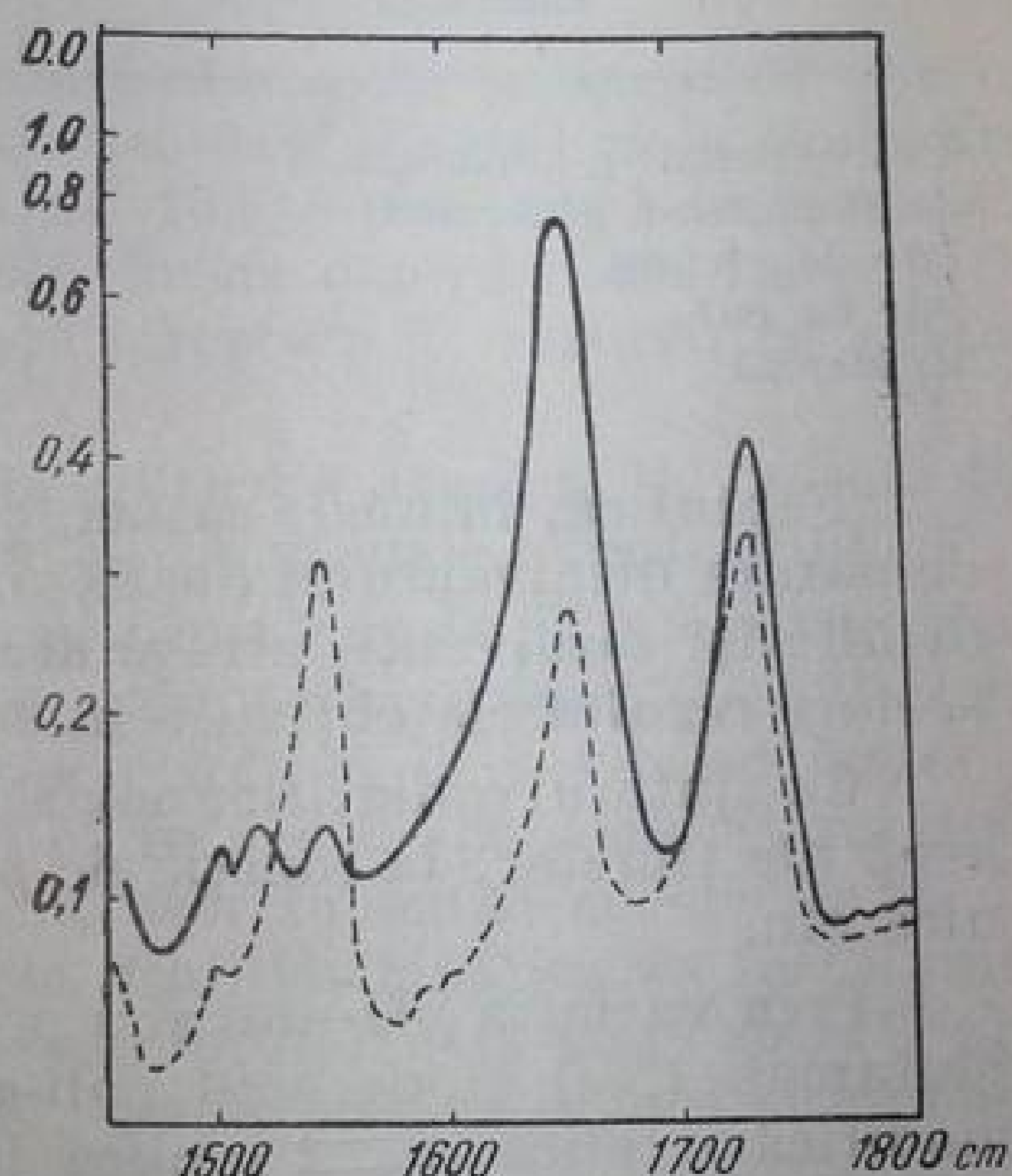


Fig. III. 108. Dicroismul benzilor în spectrul poli- γ -benzil-L-glutamatului (film orientat din soluții de CHCl_3): linia continuă — vectorul electric al radiației polarizate paralel cu direcția de orientare; linia întreruptă — vectorul electric perpendicular pe direcția de orientare [41]

Tabela III.226

Freevențele benzilor amidă I și II (cm^{-1}) în conformații extinse [41]

Substanța	Banda amidă I		Banda amidă II	
	Dicroism π	Dicroism σ	Dicroism π	Dicroism σ
Păr de cal (întins în aburi)	1645	1630	1530	1550
Mătase (<i>Bombix mori</i>)	1695	1634	1520	
Poliglicină I	1685	1632	1530	(1550) ¹
Poli- γ -metil-L-glutamat	1692	1627	1521	
Poli-L-alanină	1695	1635	1520	
Poli- α -L-glutamat de sodiu (β') ²	1691	1625	1525	
Poli- α -L-glutamat de sodiu N-deuterat (β') ²	1680	1620		
Poli-L-lisină · HCl	1690	1625		

¹ Impuritate

² Formele β' existente la umiditate sub 10% [41 a].

Tabela III.227

Frecvențele benzilor amidă I și amidă II (cm^{-1}) ale formei α -eliceoidale [41]

Substanța	Banda amidă I		Banda amidă II	
	Dicroism π	Dicroism σ	Dicroism π	Dicroism σ
Poli- γ -benzil-L-glutamat	1650	1652	1516	1546
Acid poli- α -L-glutamic	1650	1650	1515	1550
Păr de elefant	1660	1660	1615	1545
Păr de cal	1650	1645	1620	1550
Epidermă	1655	1655	1620	1545

Faptul că, în unele cazuri, comportarea polipeptidelor este independentă de natura dizolvantului (de ex. în triptofan, benzile prezintă același dicroism în diferiți dizolvanți) atrage atenția asupra prudenței cu care trebuie interpretate rezultatele obținute în acest fel de încercări.

Cu ajutorul radiațiilor polarizate se pot urmări în infraroșu transformările $\alpha \rightarrow \beta$ ale fibrelor, în funcție de pH, de dizolvant, umiditate, întindere mecanică etc.

Prin variația pH-ului și a procentului de umiditate al fibrei de poli- α -L-glutamat (Na) și de acid poli- α -L-glutamic s-a demonstrat reversibilitatea modificării elice $\alpha \rightleftharpoons$ neelice [47]. Spectrul acidului poli- α -L-glutamic în film orientat [48], preparat din dioxan-apă, este caracteristic polipeptidelor cu conformație α -eliceoidală [44]; banda νNH (3300 cm^{-1}) și νCO (1655 cm^{-1}) prezintă dicroism paralel, iar banda amidă II (1550 cm^{-1}) are dicroism perpendicular. La 1710 cm^{-1} apare banda intensă a grupei COOH , care prezintă însă un dicroism slab; nu apare absorbția ionului COO^- la 1575 cm^{-1} . În sarea

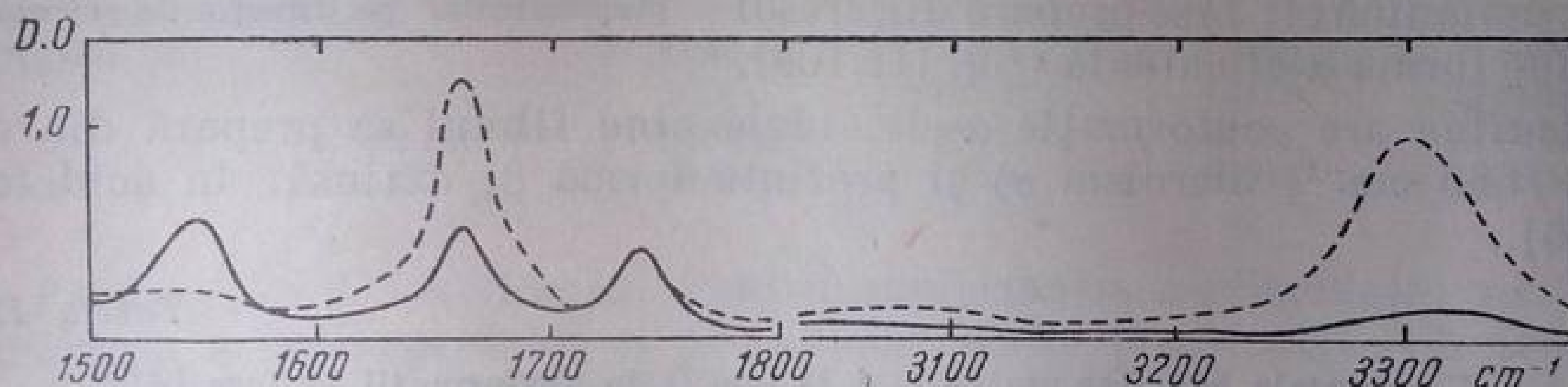


Fig. III. 109. Spectrul infraroșu al poli- γ -metil-L-glutamatului + DL-fenil-alanină 1: 1, film din *m*-cresol:

linia continuă — vectorul electric al radiației polarizate perpendicular pe direcția de orientare; linia întreruptă — vectorul electric al radiației polarizate paralel cu direcția de orientare.

de sodiu a acidului poli- α -L-glutamic, la pH 7,3, dicroismul este slab, dar spectrul este caracteristic β -polipeptidelor cu conformație extinsă (3300 cm^{-1} , σ ; 1655 cm^{-1} , π); banda de la 1550 cm^{-1} este acoperită de absorbția intensă a ionului COO^-). După acidulare, dializă, liofilizare și redizolvare în dioxan-apă se obține din nou spectrul caracteristic formei α -eliceoidale. S-a observat (la poli-L-lisină HCl) că prin simpla variație a umidității probei are loc transformarea $\alpha \rightarrow \beta$ [49].

Frecvențele benzilor amidă I și amidă II (cm^{-1}) ale formei α -elicoidale [41]

Substanța	Banda amidă I		Banda amidă II	
	Dicroism π	Dicroism σ	Dicroism π	Dicroism σ
Poli- γ -benzil-L-glutamat	1650	1652	1516	1546
Acid poli- α -L-glutamic	1650	1650	1515	1550
Păr de elefant	1660	1660		1545
Păr de cal	1650	1645		
Epidermă	1655	1655		

Faptul că, în unele cazuri, comportarea polipeptid de natura dizolvantului (de ex. în triptofan, benzile p în diferiți dizolvanți) atrage atenția asupra prudenței pretate rezultatele obținute în acest fel de încercări.

Cu ajutorul radiațiilor polarizate se pot urmări în $\alpha \rightarrow \beta$ ale fibrelor, în funcție de pH, de dizolvant, umiditate etc.

Prin variația pH-ului și a procentului de umiditate glutamat (Na) și de acid poli- α -L-glutamic s-a demonstrat modificarea elice $\alpha \rightleftharpoons$ neelice [47]. Spectrul acidului poli- γ -benzil-L-glutamat în film orientat [48], preparat din dioxan-apă, este caracteristic conformației α -elicoidale [44]; banda νNH (3300 cm^{-1}) prezintă dicroism paralel, iar banda amidă II (1650 cm^{-1}) este perpendiculară. La 1710 cm^{-1} apare banda intensă a amoniacului, însă un dicroism slab; nu apare absorbția ionului

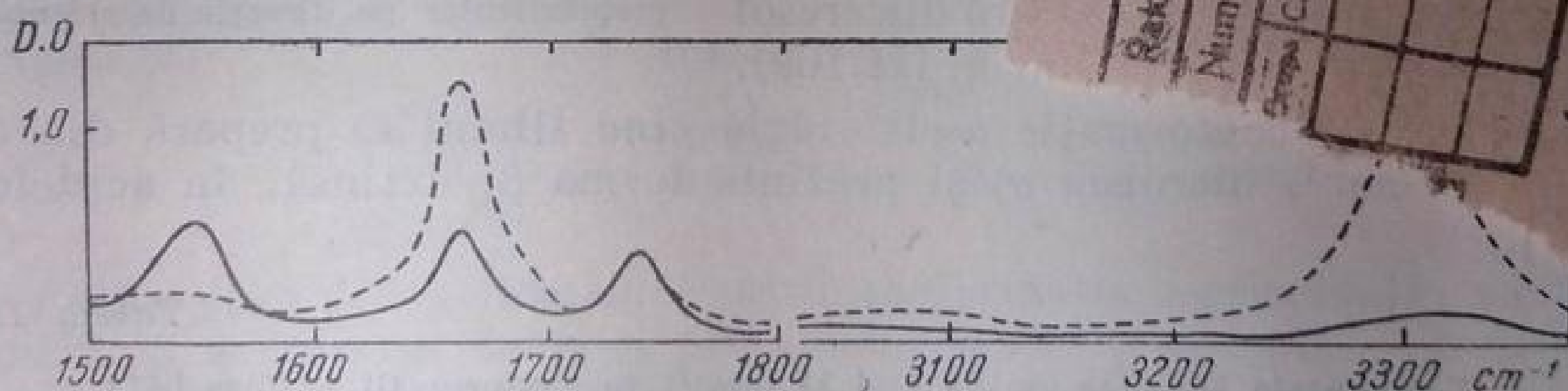


Fig. III. 109. Spectrul infraroșu al poli- γ -metil-L-glutamatului + DL-fenil-alanină 1: 1, film din *m*-cresol:

linia continuă — vectorul electric al radiației polarizate perpendicular pe direcția de orientare; linia întreruptă — vectorul electric al radiației polarizate paralel cu direcția de orientare.

de sodiu a acidului poli- α -L-glutamic, la pH 7,3, dicroismul este slab, dar spectrul este caracteristic β -polipeptidelor cu conformație extinsă (3300 cm^{-1} , σ ; 1655 cm^{-1} , π); banda de la 1550 cm^{-1} este acoperită de absorbția intensă a ionului COO^-). După acidulare, dializă, liofilizare și redizolvare în dioxan-apă se obține din nou spectrul caracteristic formei α -elicoidale. S-a observat (la poli-L-lisina HCl) că prin simpla variație a umidității probei are loc transformarea $\alpha \rightarrow \beta$ [49].

La poli- α -L-glutamat în stare solidă se observă patru forme corespunzătoare formelor α și β hidratate și deshidratate. Când umiditatea scade apare forma β , iar când umiditatea crește, apare forma α . Acidul neionizat există în forma α la orice grad de umiditate [47].

Cercetarea dicroismului poli-L-serinei arată că această polipeptidă apare, în soluție apoasă, în formă dezordonată sau elicoidală. Faptul că la deuterare banda amidă I rămâne la 1658 cm^{-1} (față de $1640\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ în forma α -elicoidală) arată că este mult mai probabilă forma dezordonată. La poli-O-acetil-L-serină în stare solidă spectrul arată structura β , extinsă, cu catene antiparalele [50].

Concordanța rezultatelor obținute prin difracția razelor X cu cele din spectroscopia în infraroșu a fost verificată la dipeptidele simple [51].

c. Deuterarea. Studiul proteinelor și polipeptidelor în D_2O a adus informații prețioase despre structura secundară a macromoleculelor [52—62]. Analiza cinetică a reacției de schimb izotopic a insulinei [53], ribonucleazei și mioglobinei [54] în D_2O a dus la concluzia că în aceste molecule există două tipuri de atomi de hidrogen; unii, care sînt ușor înlocuiți cu deuteriu, iar alții, rezistenți la acest schimb. Rezultatele studiilor cinetice au fost confirmate prin studiul spectrelor infraroșii ale unor proteine în stare solidă; prin studiul variației benzii νNH de la 3300 cm^{-1} s-au apreciat natura și numărul legăturilor de hidrogen din macromolecule [54].

În cazul proteinelor fibroase, de exemplu al α -keratinei, s-a constatat că macromolecula nu este sensibilă la schimb izotopic în D_2O în stare nativă; apar indicații de schimb $\text{H} \rightleftharpoons \text{D}$ numai dacă sînt distruse unele legături de hidrogen [54]. De aici s-a tras concluzia că atomii de hidrogen rezistenți la schimb izotopic aparțin structurii organizate a fibrei macromoleculare.

Urmărindu-se în timp variația raportului densităților optice ale benzilor amidă II și amidă I la proteine dizolvate în D_2O s-a stabilit că timpul de deuterare pînă la atingerea echilibrului este același pentru numeroase proteine [57]. În diagrama din fig. III.110 se vede că schimbul izotopic este rapid în primele minute, apoi devine lent, tinzînd către echilibru. Prima fază se atribuie deuterării regiunii dezordonate a catenei polipeptidice [57].

Regiunea care se deuterează mai greu se atribuie atomilor de hidrogen amidici din porțiunea elicoidală a catenei polipeptidice sau a altor tipuri de legături rezistente. După 24 h mai rămîne o cantitate de hidrogen amidic neînlocuit.

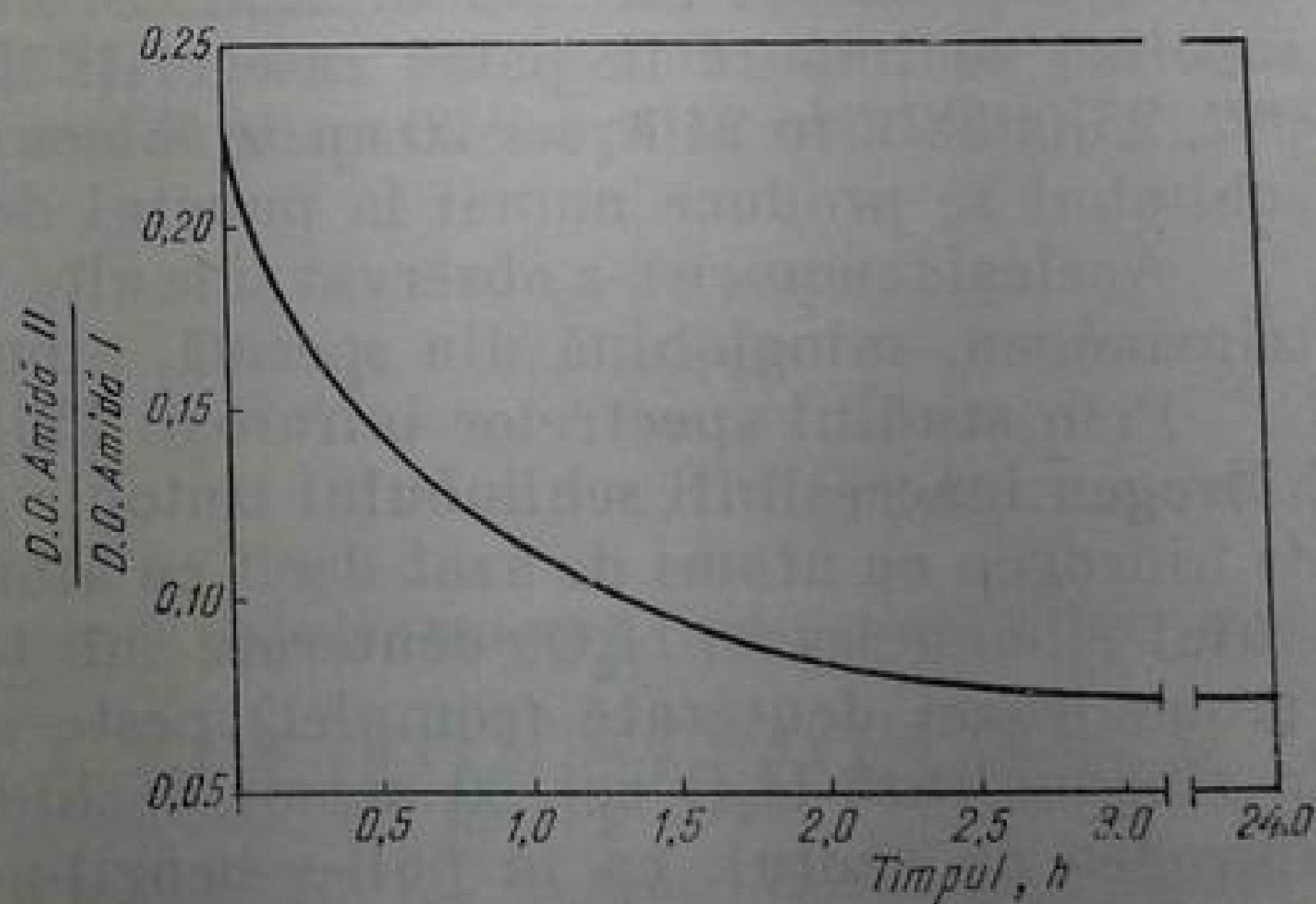


Fig. III. 110. Diagrama vitezei de deuterare a chimotripsinei (5% în D_2O) [57].

Prin încălzire, schimbul izotopic se realizează total. Această parte a moleculei, rezistentă la schimbul $H \rightleftharpoons D$, este regiunea puternic hidrofobă a fibrei, cu legături de hidrogen foarte puternice.

În tabela III.228 sînt redată cantitățile procentuale de hidrogen amidic rezistent la schimbul izotopic (HARSI) la o serie de proteine, în funcție de pD . Rezultatele obținute în infraroșu dau valori mai mari decît metoda dispersiei optice rotatorii.

Tabela III.228

Cantitatea de hidrogen amidic rezistent la schimbul izotopic

Proteina	pD	HARSI, %	
		după 10 min	după 24 h
Insulină	2	60	12
Ovalbumină	5	50	20
Chimotripsină	4,5	43	15
Albumina plasmei de bou	5	40	5
Ribonuclează	4,5	35	12
β -Lactoglobulină	5–5,5	25	10
Chimotripsinogen	4	20	10
Tripsină	4	14	5
γ -Globulină	4	<10	<10

γ -Globulina conține o cantitate mică de hidrogen rezistent la schimb izotopic, pe cînd insulina are aproximativ jumătate din atomii de hidrogen implicați în legături de hidrogen puternice, situate în regiuni hidrofobe.

În ribonuclează [58] s-a constatat un fenomen neîntîlnit la insulină și poli-D,L-alanină: o parte din hidrogen nu se deuterează decît dacă structura nativă a proteinei este perturbată. Cei 245 atomi de hidrogen înlocuibili din insulină se împart în patru categorii: 175 se înlocuiesc repede, 25 greu la $0^\circ C$, 25 la $38^\circ C$ în 24 h, iar 20 nu se înlocuiesc nici la $38^\circ C$. La aceștia din urmă schimbul se produce numai la punctul de tranziție ($60^\circ C$ și pH 4,8).

Același fenomen s-a observat și la alte proteine: β -lacto-globulină, chimotripsinogen, mioglobină din spermă, albumină din ser.

Prin studiul spectrelor infraroșii [59] s-a demonstrat că cei 20 atomi de hidrogen inaccesibili schimbului izotopic sînt implicați mai curînd în legături de hidrogen cu atomi de azot decît cu atomi de oxigen. Prin comparația spectrului ribonucleazei- H_2O , deuterate sub temperatura de tranziție, și spectrul ribonucleazei deuterate (complet) peste această temperatură se constată că în ribonuclează- H_2O cei 20 atomi de hidrogen sînt implicați în legături de hidrogen cu azotul, ca în poli- γ -benzil-L-glutamat [38].

Ca model pentru interpretarea spectrelor proteinelor a servit studiul deuterării polipeptidelor cu structură și conformație cunoscută (de ex. poli-D,L-alanina, ale cărei 30 resturi de amino-acid sînt dispuse în conformație elicoidală) [54, 60].

În cazul acidului poli- α -L-glutamic [57] s-a ales pentru determinări banda amidă II de la 1550 cm^{-1} , care se află într-o regiune de absorbție slabă a D_2O și este mai izolată în spectru decît banda νNH din regiunea 3000 cm^{-1} . În urma deuterării, banda se deplasează la 1450 cm^{-1} [61]. Mersul schimbului

izotopic se poate urmări prin măsurarea vitezei de reducere a densității optice a benzii de la 1550 cm^{-1} . Astfel s-a stabilit că acidul poli- α -L-glutamic ne-ionizat se află în forma α -elicoïdală atât în stare solidă cât și în soluție în dioxan-apă; sarea de sodiu are conformație dezordonată care poate fi însă orientată, astfel încât să aibă, în stare solidă, conformația β . Prin urmare, banda amidă I nu se modifică la deuterare; banda amidă II dispăre lăsând loc benzii de la 1450 cm^{-1} (fig. III.111).

Rezultă că viteza de schimb a atomilor de hidrogen amidic este mai mică la acid (elice α) decât la sarea de sodiu (dezordonată).

Deuterarea completă a acidului poli- α -L-glutamic (cu structură α elicoïdală 100%, stabilită prin metoda dispersiei optice rotatorii) are loc în 24 h la un $pD=4,2$, în timp ce la sarea de sodiu

schimbul se produce în 10 min. La $pD=3,5$ apare și o bandă la 1705 cm^{-1} datorită interacțiunilor dintre grupele COOH din marginile catenelor laterale; deuterarea este foarte lentă la 50°C (nici în 168 h), dar are loc rapid la 60°C .

La copolimeri de acid L-glutamic-L-lisină, având o conformație parțial dezordonată și parțial α -elicoïdală [63], viteza reacției de schimb izotopic corespunde cu datele obținute prin metoda dispersiei optice rotatorii [37, 38, 56, 57].

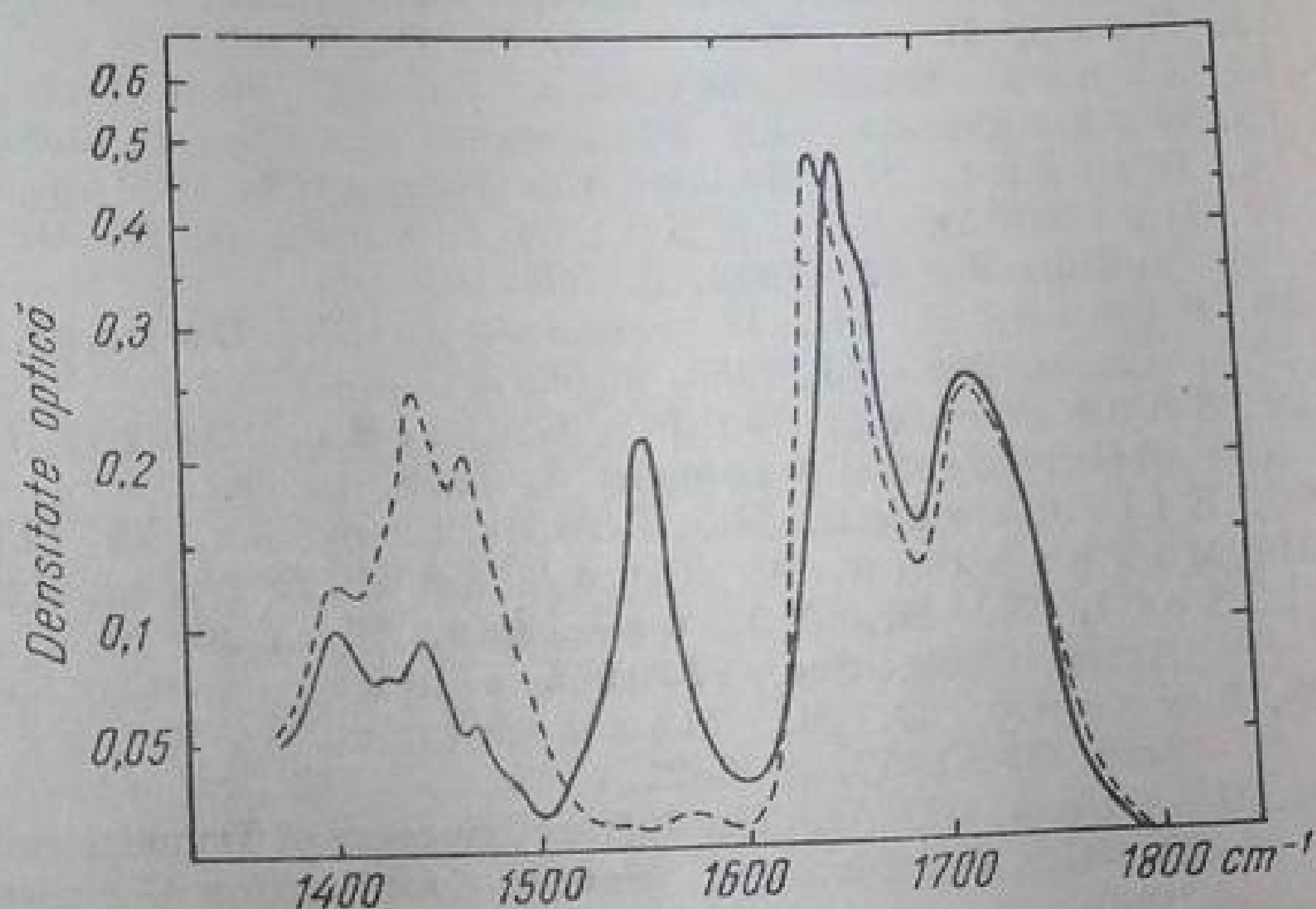


Fig. III. 111. Spectrul infraroșu al acidului poli- α -L-glutamic: linia continuă — nedeuterat; linia întreruptă — complet deuterat (5% în 1:1 D_2O -dioxan) [57].

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C. D., *Tratat elementar de Chimie Organică*, Vol. II, ed. 4, București, Editura tehnică, 1958, p. 364.
2. Koegel, R. J., Greenstein, J. P., Winitz, M., Birnbaum, S. M., McCallum, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5708.
3. Fuson, N., Josien, M. L., Powell, R. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1.
4. Duncanson, L. A., *J. Chem. Soc.*, **1953**, p. 1753.
5. Thompson, H. W., Nicholson, D. L., Short, L. N., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 1950, p. 222.
6. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co., 1959, p. 238.
7. Lenormant, H., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1946, p. 327.
8. Randall, H. M., Fuson, N., Fowler, R. G., Dangel, J. R., *Infrared Determination of Organic Structures*, New York, van Nostrand, 1949.

9. Ehrlich, G. H., Sutherland, G. B. B. M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5269.
10. Brockman, H., Muso, H., Chem. Ber., **89**, 241, 1956.
11. Nakanishi, Koji, **Infrared Absorption Spectroscopy — Practical** — San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962, p. 197.
12. Lenormant, H., Compt. Rend., **232**, 1951, p. 2016.
13. Gore, R. C., Barnes, R. B., Petersen, E., Anal. Chem., **21**, 1949, p. 382.
14. Jones, L. H., Mc Laren, J. Chem. Phys., **22**, 1954, p. 1796.
15. Nakagawa, T., Mizushima, S., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 2195.
16. Wright, N., J. Biol. Chemistry, **127**, 1939, p. 137.
17. Darmon, S. E., Sutherland, G. B. B. M., Tristram, G. R., Biochim. J., **42**, 1942, p. 508.
18. Flynn, E. H., Hinman, J. W., Caron, E. L., Wolf, D. O., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5867.
19. Shoemaker, D. P., Bariean, R. E., Donohue, J., Chia-Silu, Acta, Cryst (Copenhagen) **6**, 1953, p. 241.
20. Ellenbogen, E., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1953, p. 363.
21. Mizushima, S., Qualiano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4870.
22. Serl, N. D., Mizushima, S., Curran, C., Quagliano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 211.
23. Sweeny, D. M., Mizushima, S., Quagliano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6521.
24. Cotton, F. A., **The Infrared Spectra of Transitional Metal Complexes**. In: J. Lewis, R. G. Wilkins, **Modern Coordination Chemistry**, New York, Interscience Publ., 1960.
25. Chatt, J., Duncanson, L. A., Venanzi, L. M., J. Chem. Soc., **1956**, p. 2712.
26. Movus, L. M., Bush, D. H., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5178.
27. Blout, E. R., Linsley, S. G., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1946.
28. Astbury, W. T., Dalglish, C. E., Darmon, S. E., Sutherland, G. B. B. M., Nature **162**, 1948, p. 596.
29. Thompson, H. W., Nicholson, D., Short, L. N., Trans. Faraday, Soc. **9**, 1950, p. 222.
30. Bellamy, L. J., citat [6], p. 223.
31. Ellenbogen, E., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 363, 366, 369.
32. Asai, M., Tsuboi, M., Shimanouchi, T., Mizushima, S., J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 322.
33. Mizushima, S., Tsuboi, M., Shimmouchi, T., Asai, M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 6003.
34. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Sugita, T., Kato, E., Kondo, E., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1330.
35. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Sugita, T., Kurosaki, K., Matoga, N., Souda, R., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4639.
36. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Sugita, T., Kurasaki, K., Matoga, N., Souda, R., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1863.
37. Mizushima, S., Tsuboi, M., Shimanouchi, T., Sugita, T., Yoshimoto, T., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2479.
38. Scheraga, H. A., **Protein Structure**, New York, Academic Press, 1961, p. 208.
39. Doty, P., Holtzer, A. M., Bradburg, J. H., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 4493.
40. Gore, R. C., Waight, E. S., **Infrared Light absorption**. In: E. A. Braude, F. C., Nachod, **Determination of Organic Structures by Physical Methods**, Academic Press.
41. Miyazawa, T., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 712.
- 41a. Lenormant, M., Baudras, A., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6191.

42. Pauling, L., Corey, R. B., Brauson, H. R., Proc. Natl. Acad. Sci., U.S., **37**, 1951, p. 205.
43. Nenitescu, C. D., citat [1], p. 439.
44. Elliott, A., Ambrose, E. J., Proc. Roy. Soc., Londra, **A 205**, 1951, p. 47; **A 206**, 1951, p. 206; **A 208**, 1951, p. 75; **A 211**, 1952, p. 490.
45. Elliott, A., Ambrose, E. J., Robinson, C., Nature **166**, 1950, p. 194.
46. Elliott, A., Nature **170**, 1952, p. 1066.
47. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6191.
48. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 497.
49. Blout, E. R., Lenormant, H., Nature, **179**, 1957, p. 960.
50. Fisman, G. D., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2262.
51. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Souda, R., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 270.
52. Lenormant, H., Blout, E. R., Nature, **172**, 1953, p. 770.
53. Linderstrom-Lang, K., Chem. Soc., Londra, Spec. Publ. nr. 1, din citat [38].
54. Berger, A., Linderstrom-Lang, K. U., Arch. Biochim. Biophys., **69**, 1957, p. 106.
55. Haggis, C. H., Biochim. Biophys., Acta **23**, 1957, p. 494.
56. Fraser, R. D. B., McRea, T. P., J. Chem. Phys., **28**, 1958, p. 1120.
57. Blout, E. R., de Loze C., Asadourian, A., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1895.
58. Schildkraut, C. L., Scheraga, H. A., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 58.
59. Hermans, Jr., J., Scheraga, H. A., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 5156.
60. Elliott, A., Nature **170**, p. 1066; Elliott, A., Proc. Roy. Soc., Londra, **A 226**, 1954, p. 408.
61. Lenormant, H., Ann. Chim., **12**, (5), 1950, p. 459.
62. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem., Soc., **78**, 1956, p. 497.
63. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 4909.

CAPITOLUL 12

COMBINAȚII HETEROCICLICE CU CARACTER AROMATIC

În spectroscopie, ca și în chimia organică [1], tratarea separată a combinațiilor heterociclice cu caracter aromatic este justificată de însușirile deosebite ale compușilor din această clasă¹. La înlocuirea unei grupe CH din benzen cu un heteroatom (oxigen sau azot), efectul de masă este relativ mic, iar distribuția electronică, factor esențial în determinarea constantelor de forță, este practic aceeași. Spectrele infraroșii ale celor două categorii de compuși prezintă, și ele, multe analogii. Ca și la benzen, substituția în inel este însoțită de absorbții caracteristice, dintre care unele sînt independente de caracterul substituentului; altele, dimpotrivă, sînt supuse efectelor electronice ale acestuia. În sfîrșit, diferența de polaritate dintre inelele heteroatomice de cinci și șase atomi (determinată de modul deosebit de realizare a sextetului aromatic) se reflectă specific în spectrele infraroșii corespunzătoare.

În cele ce urmează se descriu spectrele de vibrație ale compușilor fundamental monoheteroatomici din clasa combinațiilor heterociclice cu caracter aromatic.

¹) Ceilalți compuși heterociclici (nearomatici) prezintă analogii cu compuși aciclici corespunzători, alături de care au fost tratați.

a. Compuși cu inele de cinci atomi monoheteroatomice

Compușii fundamentali din această clasă au un schelet plan, pentagonal; prezența heteroatomului în ciclu determină simetria C_{2v} a sistemului. Furanul și tiofenul au câte 21 moduri de vibrație; pirolul, care conține un atom în plus, are 24 moduri de vibrație. În fig. III.112 sînt reprezentate cele 24 moduri de vibrație fundamentale în simetria C_{2v} ; în furan și în tiofen lipsesc modurile ν_9 , ν_{13} și ν_{21} corespunzătoare celor trei grade de libertate ale atomului de hidrogen legat de azot [2—4].

Atribuțiile vibrațiilor fundamentale pentru furan [5], tiofen [6] și pirol [4] sînt redată în tabela III.229.

Tabela III.229

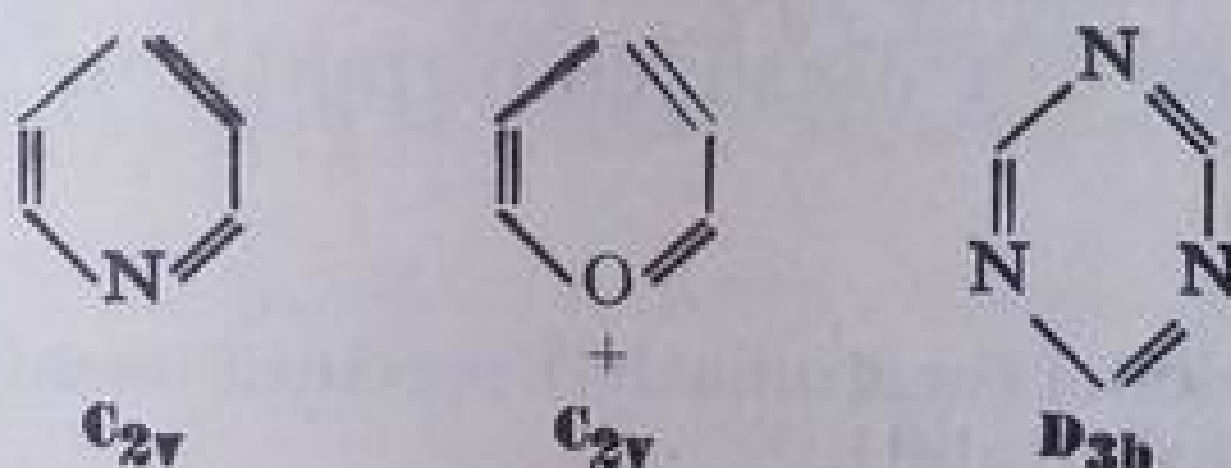
Freevențe fundamentale (cm^{-1}) în furan, tiofen și pirol

Atribu- ția [4]	Specia	Modul de vibrație	Furan [5]	Tiofen [6]	Pirol [4]	Atribu- ția [4]	Specia	Modul de vibrație	Furan [5]	Tiofen [6]	Pirol [4]
ν_8	A_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3124	3093	3133	ν_{12}	B_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1181	909	1015
ν_7	A_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	(3124)	2996	3100	ν_{13}	B_1	$\beta\text{N}-\text{H}$	—	—	1074
ν_{17}	B_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3163	(3093)	(3133)	ν_3	A_1	pulsație inel	995	832	1144
ν_{16}	B_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	(3163)	2996	3111	ν_{24}	B_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	838	(832)	838
ν_9	A_1	$\nu\text{N}-\text{H}$	—	—	3400	ν_{20}	A_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	1030	748	652
ν_{15}	B_1	vinel	1586	1590	1530	ν_{22}	B_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	744	710	735
ν_6	A_1	vinel	1490	1404	1467	ν_{19}	A_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	660	686	711
ν_{14}	B_1	vinel	1460	1252	1418	ν_{21}	B_2	$\gamma\text{N}-\text{H}$	—	—	565
ν_5	A_1	vinel	1384	1358	1384	ν_{10}	B_1	βinel	874	872	867
ν_{11}	B_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1268	1290	1046	ν_1	A_1	βinel	720	604	711
ν_4	A_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1140	1079	1237	ν_{23}	B_2	γinel	601	453	649
ν_2	A_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1067	1032	1076	ν_{18}	A_2	γinel	550	565	618

b. Compuși cu inele de șase atomi monoheteroatomice

Compușii heterociclici cu caracter aromatic cu inele de șase atomi rezultă formal prin înlocuirea cu un atom de azot sau de oxigen a unei grupe CH din benzen [1]. Sextetul aromatic, constituit din trei perechi de electroni π (la fel ca în benzen) conferă acestor molecule o structură și comportare asemănătoare cu ale benzenului.

Scheletul compușilor fundamentali, piridina și cationul de piriliu, prezintă o configurație plan-hexagonală; prin înlocuirea unei grupe CH cu un heteroatom, simetria D_{6h} a nucleului benzenic se reduce la C_{2v} , întocmai ca în compușii monosubstituiți ai benzenului. Compușii poliheteroatomici pot avea simetrii intermediare (1, 3, 5-triazina, D_{3h}) sau inferioare [7, 8].



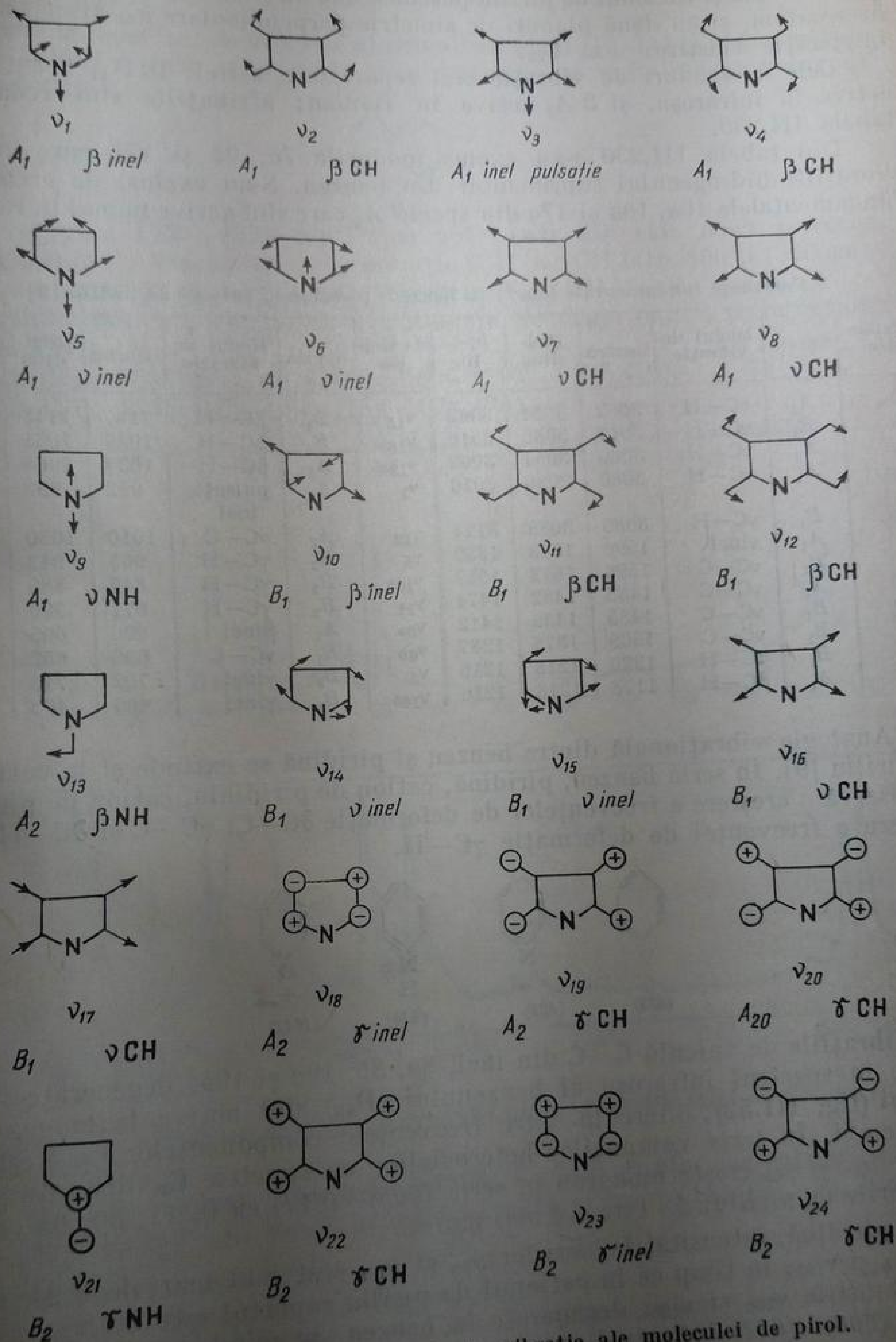


Fig. III. 112. Modurile normale de vibra\c{t}ie ale moleculei de pirol.

Piridina și cationul de piriliu posedă o axă de simetrie C_{2z} , care trece prin heteroatom, și au două planuri de simetrie perpendiculare σ_{xz} și σ_{yz} , a căror intersecție constituie axa C_{2z} .

Cele 27 moduri de vibrație sînt repartizate astfel: 10 A_1 , 9 B_1 , 5 B_2 , active în infraroșu, și 3 A_2 active în Raman; atribuțiile sînt redată în tabela III.230.

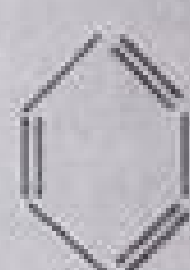
Din tabela III.230 s-au exclus modurile 7a, 9b și 17b care implică vibrațiile hidrogenului suplimentar din benzen. S-au exclus, de asemenea, fundamentalele 10a, 16a și 17a din specia A_2 care sînt active numai în Raman.

Tabela III.230

Frecvențe fundamentale (cm^{-1}) în benzen, piridină și cationi de piriliu [9]

Atribu- ția	Specia	Modul de vibrație	Benzen	Piri- dină	Piri- liu	Atribu- ția	Specia	Modul de vibrație	Benzen	Piri- dină	Piri- liu
ν_2	A_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3062	3054	3062	ν_{15}	B_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1147	1148	1170
ν_{7b}	B_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3047	3036	3016	ν_{18b}	B_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1037	1085	1060
ν_{13}	A_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3060	3054	3062	ν_{18a}	A_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1037	1068	1039
ν_{20a}	A_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3080	3036	3016	ν_1	A_1	pulsație inel	992	992	995
ν_{20b}	B_1	$\nu\text{C}-\text{H}$	3080	3083	3124	ν_{12}	A_1	$\nu\text{C}-\text{C}$	1010	1030	1021
ν_{8a}	A_1	$\gamma\text{C}-\text{H}$	1596	1583	1620	ν_5	B_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	985	942	958
ν_{8b}	B_1	$\nu\text{C}-\text{C}$	1596	1572	1557	ν_{10b}	B_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	849	886	850
ν_{19a}	A_1	$\nu\text{C}-\text{C}$	1485	1482	1474	ν_{11}	B_2	$\gamma\text{C}-\text{H}$	671	700	652
ν_{19b}	B_1	$\nu\text{C}-\text{C}$	1485	1439	1412	ν_{6a}	A_1	βinel	606	605	582
ν_{14}	B_1	$\nu\text{C}-\text{C}$	1309	1375	1387	ν_{6b}	B_1	$\nu\text{C}-\text{C}$	606	652	652
ν_3	B_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1326	1218	1216	ν_4	B_2	γinel	702	749	779
ν_{9a}	A_1	$\beta\text{C}-\text{H}$	1178	1218	1216	ν_{16b}	B_2	γinel	405	405	400

Analogia vibrațională dintre benzen și piridină se extinde și la cationul de piriliu [9]. În seria benzen, piridină, cation de piridiniu, cation de piriliu, se observă o creștere a frecvențelor de deformare $\delta\text{C}-\text{C}$, $\gamma\text{C}-\text{C}$ și $\delta\text{C}-\text{H}$ și o scădere a frecvenței de deformare $\gamma\text{C}-\text{H}$.



(608)



(609)



(610)



(611)

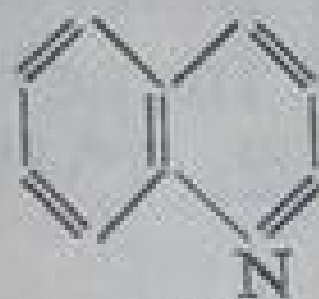
Vibrațiile de valență $\text{C}-\text{C}$ din inel, 8a, 8b, 19a și 19b, degenerate și interzise în spectrul infraroșu al benzenului (D_{6h}) sînt active la monoalchil benzeni (fig. III.52); diferența între frecvențele componentelor a și b este de 0—10 cm^{-1} . În seria compușilor heterociclici cu simetrie C_{2v} distanța între benzile ν_{8a} și ν_{8b} crește monoton în seria (608)—(611) cu 0, 11, 30, 63 cm^{-1} . În sărurile de piriliu, $\Delta\nu$ este cel mai mare.

În piridină, intensitățile benzilor ν_{8a} și ν_{19a} sînt mai mari decît ale benzilor ν_{8b} și ν_{19b} , în timp ce în cationul de piriliu raportul este invers.

Vibrațiile ν_{20a} și ν_{20b} , degenerate în benzen, se scindează de asemenea; în seria (608)—(611) distanța dintre cele două componente crește de la 47 cm^{-1}

în piridină (fig. III. 113a) la 108 cm^{-1} în cationul de piriliu [9] (fig. III.113 b) (tabela III.230).

Chinolina. Spectrul de vibrație al chinolinei (612) [10, 11] și al derivaților substituiți [12] a fost interpretat prin analogie cu naftalina și benzenul *orto*-disubstituit.



(612)

În regiunea $1350\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ apar opt benzi din cele nouă teoretice ($\nu\text{C—C}$ inel) [11]. Vibrațiile de deformare βCH și γCH între 800 și 1350 cm^{-1} depind de numărul și poziția substituenților [12, 13].

În chinolină, absorbțiile au următoarele frecvențe (cm^{-1}) și intensități aparente ($\epsilon^{(a)}$):

1622 (25), 1598 (35), 1576 (40), 1506 (110), 1437 (10),
1453 (10), 1435 (15), 1396 (15), 1374 (25).

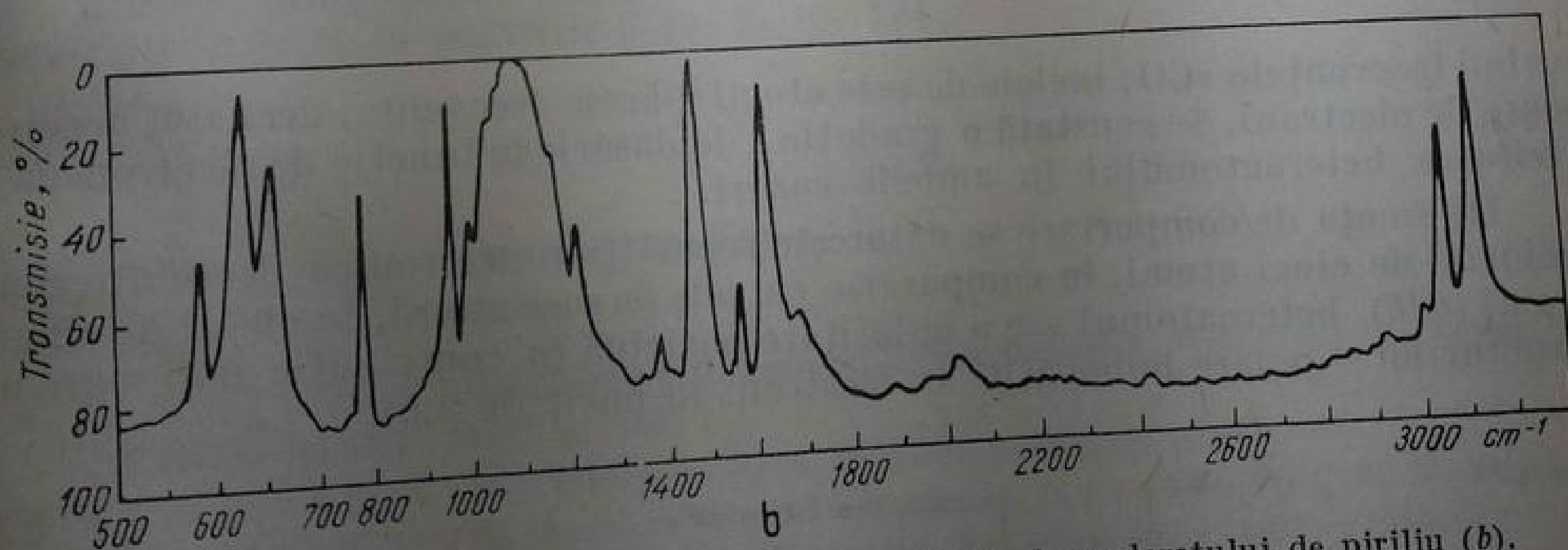
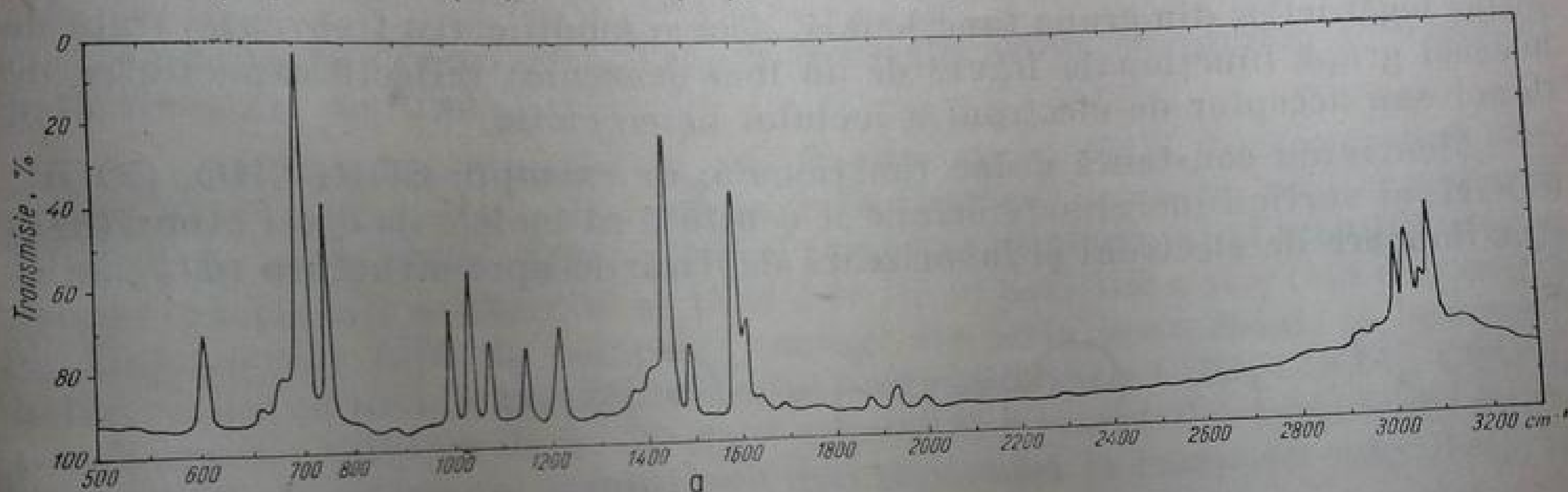
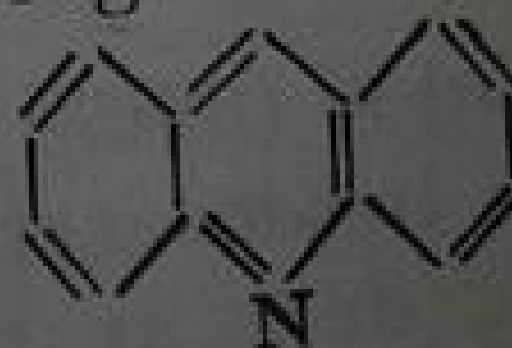


Fig. III. 113. Spectrul infraroșu al piridinei (a) și al percloratului de piriliu (b).

Acridina și derivați. Spectrele acridinei (613) și ale derivaților substituiți [14] prezintă trei benzi în regiunea νCH , și anume la 3030 ± 10 , 3066 ± 7 și $3077 \pm 7\text{ cm}^{-1}$.



(613)

Sînt caracteristice trei benzi (de combinații sau armonice) care apar în regiunea νCH saturat la 2950 ± 10 , 2917 ± 3 și $2848 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

În regiunea $1360\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$ acridinele prezintă un număr de 7—9 benzi cu intensități apreciabile, ale căror poziții și intensități variază cu caracterul și poziția substituenților din inelul heterociclic. Frecvențele medii ale celor șapte benzi din acridine substituite în poziția 9 sînt următoarele:

1628 ± 3 , 1603 ± 7 , 1546 ± 2 , 1519 ± 1 , 1461 ± 2 , 1434 ± 3 și $1397 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ [14, 15].

Vibrația de pulsație a inelului produce două benzi caracteristice în jurul frecvenței de 1000 cm^{-1} .

c. Efectul inelului heterociclic asupra vibrațiilor grupei funcționale

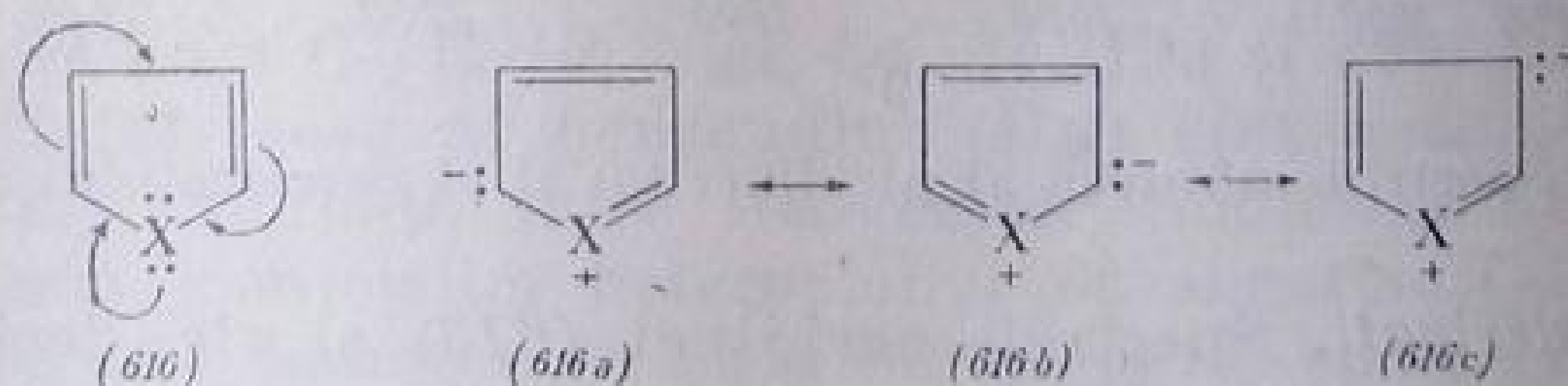
În sistemele heterociclice cu caracter aromatic, electronii π ai sextetului aromatic se conjugă cu electronii p sau π ai grupei funcționale. Modificarea ordinului legăturilor din grupa funcțională, deci și modificarea frecvenței (față de aceeași grupă funcțională legată de un inel benzenic) reflectă capacitatea de donor sau acceptor de electroni a inelului heterociclic.

Menținînd constantă grupa funcțională, de exemplu COR, CHO, COOR, COOH, și variînd inelul heterociclic se constată că inelele de cinci atomi (614) sînt donoare de electroni și favorizează deplasările spre structura (615), mic-



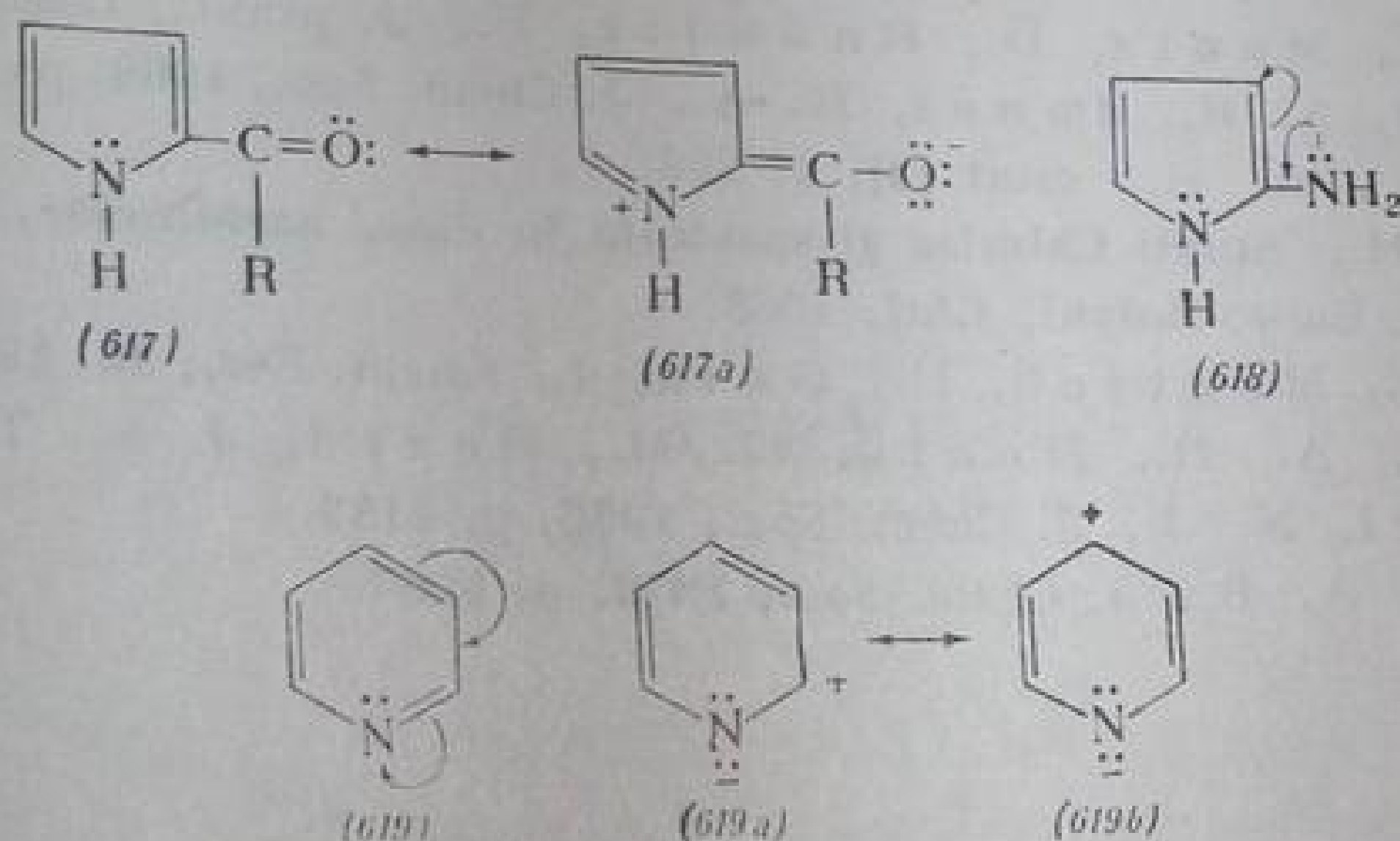
șorînd frecvențele νCO ; inelele de șase atomi măresc frecvența, deci sînt acceptoare de electroni. Se constată o gradație a deplasării în funcție de electronegativitatea heteroatomului în ambele cazuri.

Diferența de comportare se datorește repartiției electronice deosebite din ciclurile de cinci atomi, în comparație cu cele de șase atomi. În ciclul de cinci atomi (616), heteroatomul are o polaritate pozitivă (o contribuție mai mare a structurilor dipolare îmbogățite în electroni în pozițiile 2,5).



Contribuția structurilor (616a) și (616b) crește în ordinea O, N, S, paralel cu micșorarea electronegativității heteroatomului. Caracterul donor de electroni al inelului se va manifesta, deci, în pozițiile α mai puternic decît în β și în ordine crescîndă la heterociclii cu O, N și S. Ordinul legăturilor mul-

tiple din grupa funcțională scade, și o dată cu aceasta scade și frecvența acestor legături (617a).



Substituenții donori (OH , NH_2) cu efect $+E$ măresc densitatea de electroni prin structuri de tipul (618).

În compușii heterociclici cu inel de șase atomi (619), heteroatomul provoacă, prin efect $-I$ și $-E$, o sărăcire de electroni generală, mai accentuată în pozițiile α și γ (619a, 619b). Efectul atrăgător de electroni al inelului asupra grupei funcționale se exercită cu tărie diferită în pozițiile α și γ față de poziția β . Într-adevăr, față de compușii analogi din seria benzenului, la compușii heterociclici cu inel de șase atomi, substituiți cu grupele CHO , $COCH_3$, $COOR$, s-a observat o creștere de $6-20\text{ cm}^{-1}$ a frecvenței vibrațiilor legăturilor duble din grupele funcționale; efectul este mai pronunțat la compușii substituiți în pozițiile γ decât în pozițiile β [2, 7, 16, 17].

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C. D., *Tratat elementar de Chimie Organică*, Vol. II, ed. 4, București, Editura tehnică, 1958, p. 582.
2. Katritzky, A. R., *Quarterly, Revs.* **13**, 1959, p. 353, lit. citată.
3. Katritzky, A. R., Ambler, *Infrared Spectra*. În: Katritzky, A. R. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York, Academic Press, 1963, p. 200.
4. Lord, R. C., Miller, F. A., *J. Chem. Phys.*, **10**, 1942, p. 328.
5. Bak, B., Brodersen, S., Hausen, L., *Acta Chim. Scand.*, **9**, 1955, p. 749.
6. Waddington, G., Knowlton, J. W., Scott, D. W., Oliver, G. D., Todd, S. S., Hubbard, W. N., Smith, J. C., Huffman, H. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 797.
7. Katritzky, A. R., citat [3], p. 293.
8. Lancaster, J. E., Stamm, R. F., Colthup, N. B., *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, p. 155.

9. Balaban, A. T., Mateescu, Gh. D., Elian, M., *Tetrahedron*, **18**, 1962, p. 1083.
10. Chioboli, P., Bertoluzza, A., *Ann. Chim. Roma*, **49**, 1959, p. 245.
11. Luther, H., Mootz, D., Radwitz, F., *J. prakt., Chem.*, **5**, 1958, p. 242.
12. Katritzky, A. R., Jones, R. A., *J. Chem. Soc.*, **1960**, p. 2942.
13. Katritzky, A. R., citat [3], p. 296.
14. Mantsch, H., **Studii Chimice și spectrale în clasa aeridinelor**, Teză de disertație, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj, 1963.
15. Ionescu, M., Mantsch, H., Goia, I., *Chem. Ber.*, **96**, 1963, p. 1726.
16. Katritzky, A. R., Monro, H. M., Beard, J. A. T., Dearnaley, D. B., Earl, N. J., *J. Chem. Soc.*, **1958**, p. 2182.
17. Katritzky, A. R., *J. Chem. Soc.*, **1959**, p. 2067.

ANEXE

ANEXE A LA LOI SUR LE DROIT DE VOTE

FRECVENȚE CARACTERISTICE DE GRUP

560

	cm^{-1}	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3600
Alcani	$\text{CH}_3 -$ $\text{CH}_2 -$ $\text{CH} -$ $\text{C}_2\text{H}_5 -$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 -$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH} -$ $(\text{CH}_3)_3\text{C} -$																	
Cicloalcani	$(\text{CH}_2)_n \begin{cases} n \geq 5 \\ n = 4 \\ n = 3 \end{cases}$ $\text{C}-\text{H}$ cap de punte																	
Alchene	$\text{CH}_2 = \text{CH} -$ $> \text{C} = \text{CH}_2$ $\text{RCH} = \text{CHR} \begin{cases} \text{trans} \\ \text{cis} \end{cases}$ $> \text{C} = \text{CH} -$ Alene																	
Acetilene	$-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ $-\text{C} \equiv \text{C}-$																	
Arene	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2 \begin{cases} \text{orto} \\ \text{meta} \\ \text{para} \end{cases}$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3 \begin{cases} 1.2.3 \\ 1.2.4 \\ 1.3.5 \end{cases}$ $\alpha-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{X}$ $\beta-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{X}$																	
		400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3600

FRECVENTE CARACTERISTICE DE GRUP

(continuare)

	cm^{-1}	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3500
Cationi organici	ioni de carboniu ioni de oxocarboniu				-	-	-	-						-				
Compuși halogenoți	C-F = C-F C-Cl C-Br C-I																	
Compuși hidroxilici	-CH ₂ -OH >CH-OH ≥C-OH OH } ecuatorial } axial fenoli																	
Eteri	alifatici aromatici acetali cetali epoxizi																	
Compuși cu Sulf	S-H C=S R-S-R >S >SO ₂ -SO ₃ H -SO ₂ NH ₂																	

1000

(continuare)

FRECVENȚE CARACTERISTICE DE GRUP

	cm^{-1}	400 500 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400 3600
Compuși cu azot	<p>Alchil - NO_2 Acil - NO_2</p> <p>$\text{R}-\text{NO}$ { monomer dimer</p> <p>Amine primare { $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $>\text{CH}-\text{NH}_2$ aromatice</p> <p>Amine secundare { alchil $>\text{NH}$ alchil $>\text{NH}$ aril $>\text{NH}$</p> <p>Amine terțiare alifatic</p> <p>" " aromatice</p> <p>$-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$</p> <p>$\text{R}_3\text{N}=\text{O}$</p> <p>$>\text{C}=\text{NH}$</p> <p>$>\text{C}=\text{N}-\text{C} \leftarrow$</p> <p>$-\text{N}=\text{C} <$</p> <p>$\text{RN}_3$</p> <p>$-\text{N} \equiv \text{N}$</p> <p>$>\text{C}=\text{N}=\text{N}$</p> <p>$>\text{C}=\text{NOH}$</p> <p>Chinonoxime</p> <p>$\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{R}$</p> <p>$\text{ON}-\text{O}-\text{R}$</p>	
Chinonoxime		
Compuși carbonilici	<p>$\text{R}-\text{CHO}$ { alifatic aromatic</p> <p>$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ { alifatic aromatic</p>	
		400 500 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400 3600

FRECVENȚE CARACTERISTICE DE GRUP

(continuare)

	cm^{-1}	400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2500 2800 3000 3200 3400 3600
Acizi carboxilici și derivați	-COOH -COO ⁻	
	R-COCl Esteri { butirați acetați formiați aromatici	
Derivații acidului carbonic	Anhidride { normale ciclice	
	Amide { -CONH ₂ -CONHR -CONR ₂	
	-R-C≡N R-N=C=O Cl-COOR OC(OR) ₂	

COLECȚII ȘI CATALOAGE DE SPECTRE INFRAROȘII

1. **DMS: Dokumentation der Molekül-Spektroskopie, Handlochkartei und Stichlochkartei mit Substanzkarten und Literaturkarten.** Weinheim/Bergstr., Verlag Chemie GmbH; Londra, Butterworth & Co. Ltd.
2. **Wyandotte — ASTM Punched — Card Index,** Wyandotte — ASTM (American Society for Testing Materials), Philadelphia.
3. **Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra—**STP 331 and STP 331-A, ASTM, Philadelphia.
4. **Sadtler Catalogue of Standard Spectra.** The Sadtler Research Laboratories, Philadelphia.
5. **API Cards: American Petroleum Institute,** Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh. API data Distribution Office, A. and M. Press, College of Texas, College Station, Texas.
6. **IRSCOT: Infrared Structural Correlation Tables and Cards** Londra, Heyden & Son, Ltd.
7. **Coblentz Society Cards:** C/O Perkin-Elmer, Co., Norwalk, Connecticut.
8. **Herschenson, H. M. Infrared Absorption Spectra.** Vol. 1, Index for 1945—1957; Vol. 2, Index for 1958—1962. Londra, Academic Press, 1959; 1964.
9. **IRDC Cards: Infrared Data Committee of Japan,** Tokyo, Nankodo Co., Haruchi-cho.
10. **An Index of Published Infrared Spectra.** Ministry of Aviation, Londra, H. M. Stationary Office, 1960.
11. **Holubek, J., Strouf, O. Spectral data and physical constants of alkaloids.** Londra, Heyden & Son. Ltd.

SPECTRE RAMAN

La iradierea unei substanțe cu radiații monocromatice din vizibil sau ultraviolet o mică parte (cca. 0,1%) din fotonii incidenti sînt împrăștiați în toate direcțiile, în urma interacțiunii cu moleculele respective. Majoritatea fotonilor împrăștiați nu își modifică energia; într-un sistem spectrografic ei provoacă apariția unei linii relativ intense avînd frecvența ν_0 a radiației incidente; aceasta se numește *linie Rayleigh*, *linie nedepasată* sau *linie excitatoare*. Difuziunea (simplă) Rayleigh se explică prin tranziții electronice de o durată extrem de scurtă, provocate de cuantele incidente; la revenirea electronilor pe nivelul inițial aceste cuante sînt reemise fără modificarea energiei lor. Dacă o parte din energia unei cuante incidente este însă folosită pentru excitarea unei vibrații sau rotații moleculare, cuanta împrăștiată va avea o energie mai mică decît cuanta inițială. În spectru se înregistrează o nouă linie, depasată la frecvență mai joasă; diferența dintre frecvența liniei excitatoare (Rayleigh) și frecvența liniei depasate este egală cu frecvența vibrației sau rotației moleculare excitate. Linia depasată se numește *linie Stokes*. Se mai poate întîmpla ca fotonul incident să întîlnească o moleculă într-o stare de vibrație sau de rotație excitată, care în momentul ciocnirii trece în stare inițială; în acest caz se emite o cuantă cu o energie mai mare decît a cuantei inițiale. În spectru se înregistrează o a treia linie, *linia anti-Stokes*, depasată la o frecvență mai înaltă. În acest caz, de asemenea, diferența dintre frecvența liniei Rayleigh și frecvența liniei depasate este egală cu frecvența vibrației sau rotației moleculare excitate. Intensitatea liniilor anti-Stokes este mult mai mică, deoarece la temperatura obișnuită numărul moleculelor aflate în stări excitate este extrem de mic. Ansamblul liniilor menționate constituie Spectrul Raman al substanței (fig. 1).

Difuziunea combinată a luminii, prevăzută teoretic de Smekal în 1923, a fost descoperită experimental, la lichide, de către Raman, în 1928. În același an, Landsberg și Mandelștam au semnalat efectul Raman la cristale. Primele încercări de a pune în evidență acest efect în gaze (Rocard și Cabannes, 1928) nu au dat rezultate din cauza intensității mici a liniilor în această stare fizică.

Difuziunea combinată a luminii poate fi considerată ca un proces de ciocniri între fotoni și atomii moleculelor iradiate, prin analogie cu efectul Compton. Dacă se notează: $h\nu_0$ — energia cuantei inițiale, M — masa moleculei, v_0 — viteza și E_m — starea de energie a moleculei înainte de ciocnire și cu $h\nu'$, v și E_n aceleași mărimi după ciocnire, conform legii conservării energiei și impulsului se poate scrie:

$$h\nu_0 + \frac{Mv_0^2}{2} + E_m = h\nu' + \frac{Mv^2}{2} + E_n. \quad (1)$$

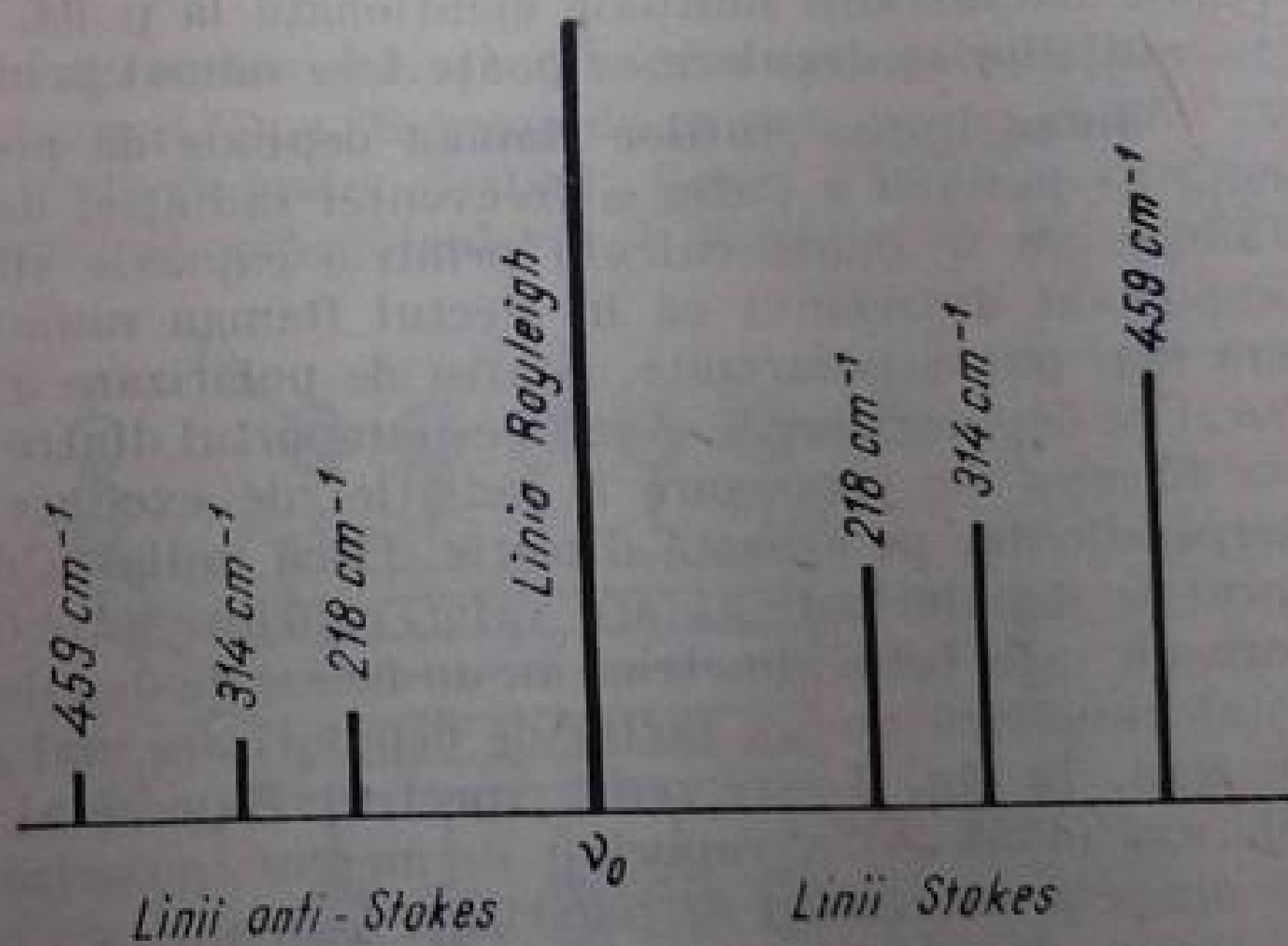


Fig. 1. Reprezentarea schematică a spectrului Raman al tetraclorurii de carbon

Ținând seama că în condițiile date (masa moleculei este mult mai mare decât masa fotonului) energia cinetică a moleculei rămâne practic aceeași, ecuația (1) se poate reda în forma simplificată:

$$h\nu'_0 + E_m = h\nu' + E_n. \quad (2)$$

Frecvența luminii difuzate este independentă de unghiul de împrăștiere. Deplasarea față de linia excitatoare este:

$$\Delta\nu' = \nu'_0 - \nu = \frac{E_n - E_m}{h}. \quad (3)$$

Utilizând numărul de undă, relația (3) devine:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu = \frac{E_n - E_m}{hc} \equiv \nu_{nm} \quad (4)$$

unde ν_{nm} este frecvența Raman. Când $E_n = E_m$, atunci $\nu_{nm} = 0$; ciocnirea este elastică și are loc difuziunea simplă a luminii care provoacă apariția liniei Rayleigh. Când $E_n > E_m$, atunci $\nu_{nm} > 0$; ciocnirea este neelastică și fotonul împrăștiat are o energie mai mică. Linia corespunzătoare, aflată la o frecvență mai mică, este o linie Stokes. Pentru $E_n < E_m$, $\nu_{nm} < 0$; ciocnirea este supraelastică deoarece molecula cedează o parte din energia sa fotonului împrăștiat. Linia corespunzătoare aflată la o frecvență mai mare decât linia Rayleigh, este o linie anti-Stokes. Ciocnirile supraelastice sînt mult mai puțin probabile deoarece la temperatura normală există extrem de puține molecule în stare excitată. Intensitatea liniilor anti-Stokes este deci mult mai slabă. De altfel, față de linia Rayleigh, relativ intensă, chiar liniile Stokes au o intensitate mică, deoarece din lumina împrăștiată numai circa 0,1% provine din ciocniri neelastice.

Regulile de selecție ale spectrelor Raman sînt deosebite de regulile de selecție ale spectrelor infraroșii. Difuziunea combinată a luminii este posibilă numai cînd modul de vibrație sau de rotație moleculară este însoțit de o variație a polarizabilității moleculei. Datorită acestei deosebiri între regulile de selecție, se întîmplă de multe ori ca un mod de vibrație activ în infraroșu să fie inactiv în Raman și invers. În cazul moleculelor cu centru de simetrie nu există coincidențe în activitatea modurilor de vibrație în cele două spectre. Aceasta este regula excluziunii mutuale menționată la p. 94. Rezultă că un studiu complet al vibrațiilor și rotațiilor moleculare se poate face numai prin utilizarea ambelor metode.

Intensitatea liniilor Raman depinde de polarizabilitatea moleculei; ea este proporțională cu puterea a patra a frecvenței radiației de excitare. Intensitatea absolută a unei linii Raman nu se poate calcula printr-o expresie simplă de forma relației Lambert-Beer. Este important de reținut că în efectul Raman radiațiile împrăștiate sînt întotdeauna mai mult sau mai puțin polarizate. Starea de polarizare a unei linii Raman este caracterizată de factorul de depolarizare ρ . Acesta este raportul dintre intensitatea I_σ a radiației polarizate paralel cu direcția de propagare a radiației de excitare și intensitatea I_π a radiațiilor polarizate perpendicular pe această direcție. Dacă radiația de excitare este naturală (nepolarizată), factorul de depolarizare ρ_n are valori cuprinse între 0 și 6/7. Liniile Raman corelate cu o vibrație care nu este total simetrică au un factor de depolarizare $\rho_n = 6/7$. Liniile corelate cu o vibrație total simetrică au un factor de depolarizare mai mic decât 6/7, apropiindu-se în multe cazuri de zero. În fig. 2 este redat spectrul Raman al tetraclorurii de carbon excitat de linia albastră (4358 Å) a vaporilor de mercur, polarizată orizontal (curba 1) și vertical (curba 2). Se observă că efectul de polarizare se manifestă puternic la liniile $\Delta\nu = \pm 458 \text{ cm}^{-1}$, în timp ce liniile depolarizate $\Delta\nu = \pm 314$ și $\Delta\nu = \pm 218 \text{ cm}^{-1}$ nu sînt influențate. În multe cazuri, atribuția modurilor ν_{CH} total simetrice în molecule complexe a fost făcută prin determinarea factorului de depolarizare al liniilor Raman.

În spectrul Raman armonicele și modurile de combinație apar rar și cu intensități foarte slabe. Aceasta constituie un avantaj, mai ales la recunoașterea unui component principal într-un amestec. Se știe că în infraroșu, armonicele și combinațiile pot fi uneori suficient de numeroase și intense, ducînd la complicația excesivă a spectrului. Compușii din unele clase în care spectrele infraroșii sînt foarte asemănătoare (mai ales sisteme conjugate, etilene tetra-substituite, acetilene disubstituite și cicloparafine) prezintă în spectrul Raman deosebiri caracteristice care ușurează identificarea lor. Spectre Raman se pot obține și cu soluții apoase.

Posibilitatea obținerii spectrului Raman al unei substanțe este limitată de anumite proprietăți ale substanței; astfel, nu pot fi studiate pe această cale substanțele colorate și posibil efectul Tyndall. Proba trebuie să fie perfect limpede pentru a se evita cât mai mult

Răminerea în urmă a spectroscopiei Raman, în ce privește răspîndirea metodei, se datorește aproape exclusiv dificultăților de ordin tehnic în construirea aparatelor. În ultimul

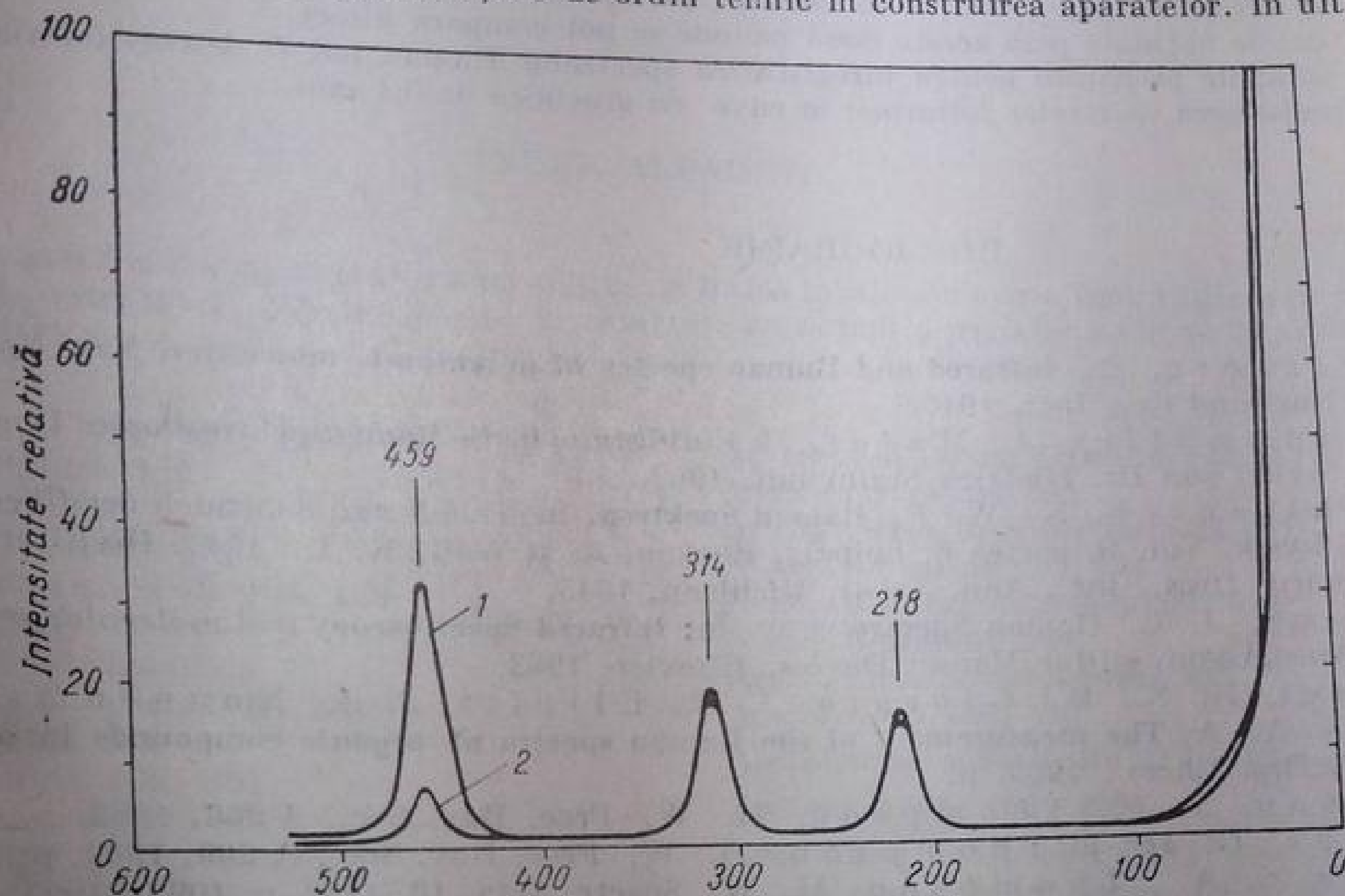


Fig. 2. Spectrul Raman al tetraclorurii de carbon. (Sint înregistrate numai liniile Stokes).

timp s-au înregistrat progrese remarcabile în acest domeniu și industria specializată livrează o serie de aparate cu performanțe din ce în ce mai bune. Schema de principiu a unui spectro-metru Raman este redată în fig. 3. Sursa 1 iradiază proba aflată în tubul 2 prin intermediul filtrului 3. Radiațiile împrăștiate într-o direcție perpendiculară pe direcția de incidență a radiației de excitație sint analizate într-un sistem spectrometric 4. Înregistrarea spectrelor se poate face pe placă fotografică sau fotoelectric (cu ajutorul unui fotomultiplicator). Pentru o iradiere cât mai puternică sursa 1 (care este de obicei o lampă cu vapori de mercur) înconjoară în spirală tubul probei 2 formînd în jurul acestuia un cilindru concentric. Filtrul 3 este și el un cilindru concentric cu celelalte două. Rolul acestui filtru este să transmită numai linia excitatoare și să mențină proba la o temperatură constantă. Deoarece intensitatea radiațiilor împrăștiate este proporțională cu puterea a patra a frecvenței se utilizează, în măsura posibilităților (determinate de proprietățile spectrale ale probei), liniile albastră (4358 Å), violetă (4047 Å) sau verde (5461 Å) ale vaporilor de mercur. În ultimul timp se utilizează, cu mult succes, ca surse pentru spectroscopia Raman, LASER-ul care excelează în îndeplinirea celor două condiții esențiale: intensitate și monocromatism.

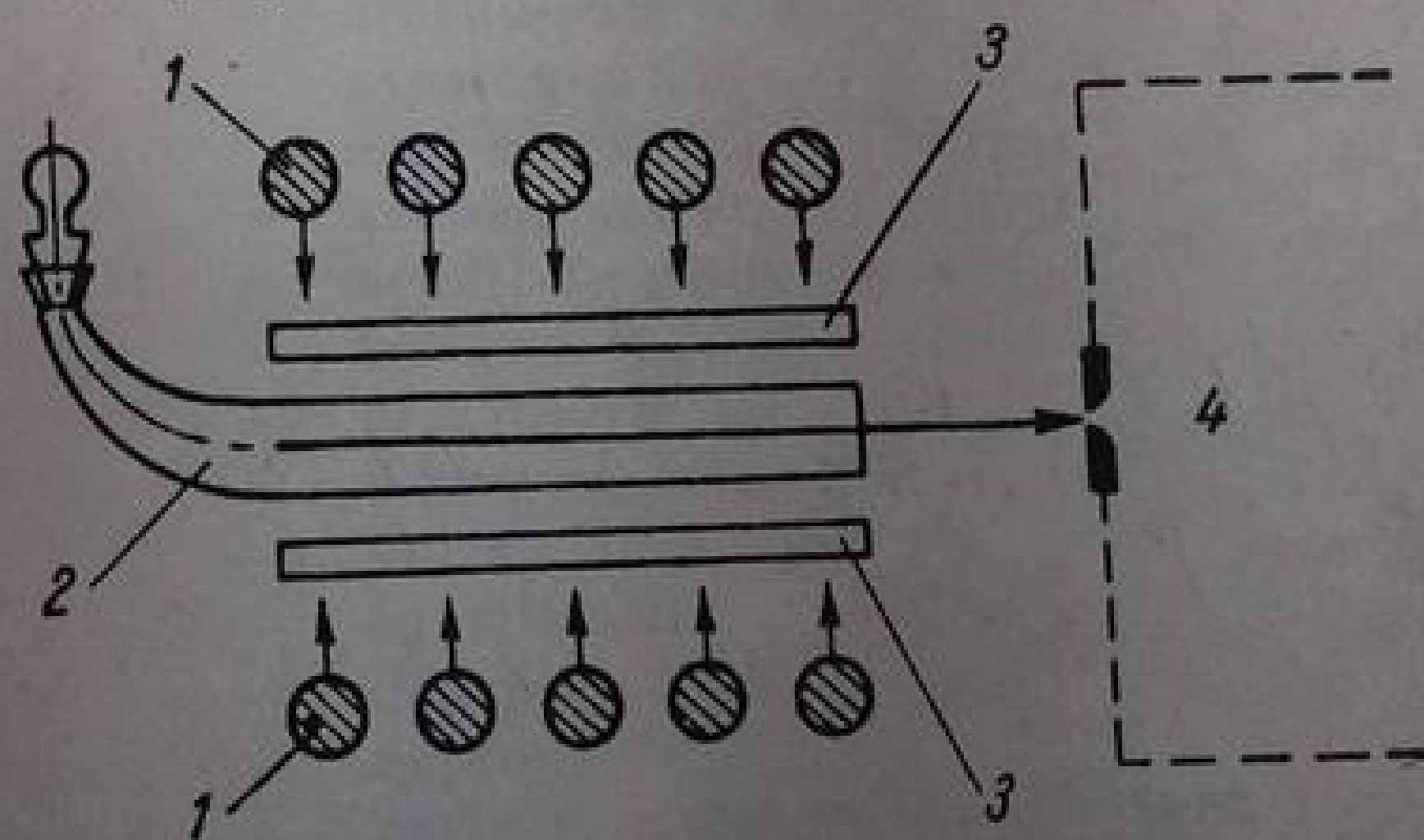


Fig. 3. Schema de principiu a unui spectrometru Raman.

În stadiul actual de dezvoltare a aparaturii se pot obține spectre Raman în domeniul $4000-100\text{ cm}^{-1}$ cu o precizie de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ și o reproductibilitate a intensității benzilor de $\pm 10\%$. Rezoluția este comparabilă cu cea obținută în infraroșu cu un aparat obișnuit cu prismă de clorură de sodiu. Cantitatea de substanță necesară este de $50-400\text{ mg}$. În soluții sînt necesare concentrații relativ mari.

Spectrele Raman se obțin în condiții asemănătoare cu ale spectrelor infraroșii, astfel încît datele obținute prin aceste două metode se pot compara direct.

Soluțiile preparate pentru înregistrarea spectrelor Raman pot fi deseori folosite direct la înregistrarea spectrelor infraroșii în cuve cu grosimea de $0,1\text{ mm}$.

BIBLIOGRAFIE

1. Herzberg, G. **Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules**. New York, Van Nostrand Co., Inc., 1945.
2. Brandmüller, J., Moser, H. **Einführung in die Ramanspektroskopie**. Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, 1962.
3. Kohlrausch, K. W. F. **Raman Spektren**. În: *Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik*, Vol. 9, partea 6, Leipzig, Eucken, A. și Wolf, K. L., 1943. Reeditat de Edwards Bros., Inc., Ann. Arbor, Michigan, 1945.
4. Evans, J. C. **Raman Spectroscopy**. În: **Infrared Spectroscopy and molecular structure**, Amsterdam, editor Mansel Davies, Elsevier, 1963.
5. Jones, R. N., Di Giorgio, J. B., Elliott, J. J., Nonnenmacher, G. A. A. **The measurement of the Raman spectra of organic compounds in solution**. *J. Org. Chem.*, 1965, p.
6. Jesson, J. P., Thompson, H. W. *Proc. Roy. Soc.*, **A 268**, 1962, p. 68-70.
7. Facer, G. H. I. Thompson, H. W. *Proc. Roy. Soc.*, **A 268**, 1962, p. 79-88.
8. Tare, S. A., Thompson, H. W. *Spectr. Acta*, **13**, 1962, p. 1095-1097.

INDEX ALFABETIC

(Semnul * arată menționarea unei substanțe într-o tabelă sau într-o figură; litera u. = vezi și paginile următoare. Cifrele tipărite cu caractere grase indică paginile unde se fac descrieri amănunțite).

- Absorbantă 108, 138, 139
 Absorbivitate 139
 Absorbție 137
 — , benzi de 143 u.
 — , coeficient de 138, 139
 — , legi 137 u.
 — prin rezonanța 22
 Acenaftilen, spectru IR 285*
 Acetaldazină 386
 Acetaldehidă 402, 404
 Acetaldoximă 394, 394*
 Acetali **350**
 Acetamidă 499
 Acetanilidă 503*
 Acetanilide substituie 503*
 Acetal de alil 480
 — — amid 488*
 — — celuloză 533
 — — etil 479, 488*
 — — — α -halogenat 484*
 — — fenil 479
 — — metil 479, 484, 488*
 — — *p*-nitrofenil 479
 — — propil 479
 — — sodiu 465
 — — vinil 480
 Acetilenă **261**
 — deuterată 262
 — , cuplarea vibrațiilor 99
 — , frecvențe fundamentale 261*, 262*
 — , moduri normale de vibrație 98
 — , structuri posibile 262*
 — , vibrații de valență 98
 Acetilene 261 u.
 — deuterate, frecvențe fundamentale 262*
 — disubstituie 263, 264*
 — frecvențe caracteristice de grup 560*
 — monosubstituie 263, 265, 266
 — substituie 262 u.
 Acetil-acetonă 439
 Acetil- γ -butirolactonă 490
 Acetil-glicin-N-metilamidă 540, 541*
 Acetil-norleucină 541
 Acetil-norleucin-N-metilamidă 541
 N-Acetil-oxazolidonă 524
 N-Acetil-tetrahidrooxazinonă 524
 N-Acetil-uretani 524
 Acetil-valin-N-metilamidă 541
 Acetofenonă 430, 435
 Acetofenone substituie 417, 418
 Acetonă 166*, **402**, 409*
 Acetonitril 166*, 170, **509**
 Acetonoximă 394*, 395*
 Acid acetic 451, 452*, 453*, 464*, 465
 — acetilen-dicarboxilic 461
 — acetofenon-*o*-carboxilic 471
 — *o*-acetoxibenzoic 463
 — acrilic 456
 — adipic 453, 453*, 464*
 — δ -amino-valerianic, clorhidrat 536
 — arachidonic 459
 — asparagic 535
 — azotic, esteri, v. Nitrați
 — azotos, esteri, v. Nitriți
 — benzil-*o*-carboxilic 471
 — benzoic 462, 464, 466
 — bromhidric 99
 — 9-bromstearic 465
 — butiric 452*, 464*
 — caprilic 452*
 — caprinic 452*
 — capronic 452*
 — carbamic, esteri, v. Uretani
 — carbonic, derivați 518 u.
 — — , esteri, v. Carbonați
 — — , halogenuri **519**
 — cianhidric 97, 98, 170, **509**
 — — deuterat 98
 — — , moduri normale de vibrație 98
 — cianic 525
 — cianuric 525
 — — , amide, v. Melamine

Acid *cis*-1,2-ciclobutan-dicarboxilic, anhidridă 493

- ciclohexan-carboxilic 453*
- *cis*-1,2-ciclopropan-dicarboxilic 493
- cinamic 456
- clorhidric 47, 50, 99, 103
- — , efect izotopic 53
- — , spectru de rotație 35, 36
- — , — — vibrație 42
- — , — — vibrație-rotatie 48*
- clorpropionic 465
- 6-clorsalicilic 467
- crotonic 456
- — , anhidridă 493
- α,β -diaminobutiric 537
- α,β -diamino-propionic 537
- diazobarbituric 390, 392*
- diazo-sulfanilic 388, 392*
- diazo-tetronic 390, 392*
- dicloracetic, clorura 477
- ditioacetic 354
- dodecanoic 452*
- elaidic 458, 459, 460
- — , ester, spectru IR 461*
- α -eleostearic 461
- etilen-diamino-tetraacetic 538
- fenil-acetic, cloruri 476
- fenil-piruvic 469
- fluoracetic 466
- fluorhidric 99*
- formic 449, 451
- — , esteri 478
- *o*-ftalaldehidic 470
- ftalonic 471
- glutaric 453*, 464*
- heneicosanoic 454, 455
- hexanoic, amidă 499*
- 9-hidroxi-fenantren-10-carboxilic, ester 487
- 3-hidroxi-2-naftalin-carboxilic 468
- iodhidric 99
- izocianic 525
- — , derivați 525
- — , esteri, v. Izocianați
- izotiocianic, derivați 526 u.
- lactic 468
- lauric 453*
- linolenic 459
- linolic 459
- malonic 453, 453*, 464*
- metacrilic 456
- miristic 454
- monocloracetic 465
- — clorură 477
- 2-naftalin-carboxilic 468
- naftalin-1,2-dicarboxilic, anhidridă 494
- *o*-nitrobenzoic 463
- *p*-nitrobenzoic 375

Acid nonanoic 452*

- *trans*-2-octadecenoic 458
- octanoic, clorură 476
- oenantic 452*
- oleic 458, 459
- — , ester 461*
- oxalic 453, 453*, 464*
- perbenzoic 496, 496*
- pimelic 464*
- poli- α -L-glutamic 546*, 548, 549*
- propionic 452*, 453*, 464*
- — spectru IR 449*, 451
- salicilic 468
- — , esteri 486, 487*
- stearic 450, 453*, 455*
- — , esteri 461*
- sterculic 249
- suberic 453
- succinic 453*, 464*
- sulfuros, esteri, v. Sulfiți
- — , halogenuri 359
- tioacetic 354, 363
- tiocianic, derivați 526
- *o*-toluic 463
- treonic 491
- tricloracetic 466
- — , clorură 477
- trifluoracetic 466
- — , anhidridă 494
- — , halogenuri 476*
- valerianic 452*, 464*

Acizi acetici 449*

- — fluorurați 466*
- — α -halogenați 465, 466*
- — α -substituiți, frecvențe ν_{CO} 452*
- acetilenici 461, 462*
- alchil salicilici 468, 469*
- alifatici superiori 452
- aromatici 462
- — , esteri 480, 481
- — halogenați 466
- benzoici substituiți 462*, 463*
- α -carbonilici 469
- β -carbonilici, v. Esteri
- γ -carbonilici 470
- carboxilici 446 u.
- — , anhidride 492, 492*
- — , derivați funcționali 474 u., 475*
- — , esteri 478 u., 487*
- — frecvențe γ_{CH_2} 455*
- — — caracteristice de grup 503*
- — , halogenuri 475
- — , nitrili ai 508 u.
- — ramificați 456
- — saturați 448
- — , vibrații CH 454
- α -cetonici, v. Acizi α -carbonilici
- cicloalchil-carboxilici, esteri 479

- Acizi cloracetici, halogenuri 477*, 478*
- deuterioacetici 449*
 - dicarboxilici, anhidride 493
 - — , esteri 482, 483*
 - — nesaturați, anhidride 493
 - — saturați 453
 - grași 455
 - — nesaturați 459*, 460*
 - halogenați 465 u.
 - — alifatici 465
 - — , anhidride 494
 - — , esteri 484
 - — , halogenuri 476
 - o-halogenobenzoici 463, 466, 467* 468*
 - — , esteri 486
 - γ -hidroxi- α -cetonici, lactone 491
 - Lewis, complecși cu 291*
 - linolici 460
 - metil-hexanoici 456
 - metil-octanoici 456
 - o-metoxi-benzoici 463
 - monocarboxilici saturați 451, 452*
 - — , vibrație de valență 450
 - naftalin-carboxilici 464
 - nesaturați 456 u., 457*
 - — , anhidride 493
 - — cu triplă legătură 461 u.
 - — — — , esteri 482
 - — esteri 481, 482*
 - — , vibrația $\nu C=C$ 458
 - — — $\nu C=O$ 456
 - — — νCH 459, 460
 - — — de deformare 458, 460
 - — — valență 460
 - saturați, esteri 479, 480
 - sulfinici 358
 - sulfonici 361, 361*
 - — , amide 361
 - — , esteri 361, 361*
 - — , halogenuri 360, 361*
 - — , săruri 361
- Aciloniu, ion de 290
- Acridină 555
- Acroleină 402, 405
- Adamantan 233
- Alanină 536, 537
- Alcani 231
- frecvențe caracteristice de grup 187, 560*
 - halogenați 300 u.
 - normali 191 u., 198*, 200*, 204, 211
 - superiori 196
- Alchene 238, 239, 279
- cis-Alchene 248, 257
- aciclice 234 u.
 - bi- și policiclice 250 u.
 - cu duble legături conjugate 253 u., 254, 255
 - — disubstituite 236*
- cis-Alchene, frecvențe caracteristice de grup 560*
- — νCH 239*
 - identificare 236
 - liniare 242
 - monociclice 248 u.
 - monosubstituite 236*
 - trisubstituite 236*, 247
 - tetrasubstituite 236*, 247
 - , vibrație de deformare 245*
- Alchenil, cationi de 289
- Alchil-acetilene 264
- Alchil-acetofenone 418*
- N-Alchil-amide 498, 499, 501
- Alchil-azaciclanolone 382, 383*
- Alchil-benzeni 271, 275
- — disubstituiți 273, 274
 - — frecvențe νCH 270*, 284*
 - — spectre IR 272*
 - — trisubstituiți 277*
 - — vibrații CH în catene 284
- Alchil-butadiene 253, 254, 254*
- Alchil-cetone 446
- Alchil-cicloxehan-1,2-diolii 338, 339*
- Alchil-ciclohexani 217
- Alchil-ciclohexanoli 320, 321*, 326, 328
- Alchil-ciclopentani 211
- Alchil-ciclopentanoli 328*
- Alchil-ciclopentene 249
- Alchil-esteri 488*
- Alchil-fenoli 342, 343, 344
- Alchil-hidroxilamine 376
- Alchil-izonitrili 527
- Alchil-mercaptani 354
- Alchil-nitrili aromatici 513*
- Alchil-nitro-derivați 368
- Alchil-nitrozamine 385
- Alchil-tetrahidrofurani 348
- Alchil-vinil-eteri 242, 243, 244*
- Alchine, v. Acetilene
- Alcooli aromatici 325
- , derivați funcționali 345 u.
 - dihidroxilici 329 u.
 - monohidroxilici saturați 315
 - nesaturați 325
 - polihidroxilici 329 u.
 - primari 323, 323*
 - secundari 323
 - — aciclici 324*
 - — — ramificați 324*
 - — ciclici, v. Ciclanoli
 - terțiari 325, 325*
- Aldazine 386
- Aldehidă crotonică 406, 407
- — , aldazină 386
 - β -metil-crotonică 405
 - piruvică 438
 - propargilică 407*

Ánhidridă propionică 404

Aldehyde 403 u.

- aromatice 407
- α -halogenate 427
- nesaturate 404 u., 407
- polienice conjugate 405, 406*
- saturate alifatică 404

Aldocetene, dimeri 491

Aldoxime 393

Alene 260 u., 260*

Alil, cation 289

Amide 475*, 496, 497

- ciclice, v. Lactame
- asociate 376
- , frecvențe caracteristice 499*
- primare 497, 498
- secundare 497, 501 u.
- terțiare 505 u.

terț-Amil, cation 287

Amine 364, 376 u.

- alifatică 378
- aromatice 378, 383
- — izomeri conformaționali 380
- — substituite 380*
- asociate 379*
- , derivați 384 u.
- , legături de hidrogen în 379 u., 381
- primare 377, 377*, 383
- — aromatice 377
- , săruri 384
- secundare 378, 383
- — ciclice 379
- terțiare heterociclice 385
- , vibrații 377 u., 383, 384

o-Amino-acetofenonă 418

Amino-aciloină, v. Alchil-azaciclanolone

Amino-acizi 534 u.

- — clorhidrați 535, 536
- — izomeri optici 537
- — săruri 537, 538
- — , vibrațiile radicalului R 537

2-Amino-antrachinonă 380

p-Amino-benzamidă 499

Amino-cetone ciclice 381

- — nesaturate 381

Aminoxizi 384, 385

Amoniac 103

Anomeri 531 u.

Analiza conformațională a ciclanolilor
320 u., 326

Anarmonicitate 40, 42

α -Angelica-lactonă 490

Anhidridă acetică 493*, 494

- benzoică 493
- crotonică 493
- dimetil-maleică 493, 494
- ftalică 493*, 494
- glutarică 493
- maleică 493, 494

— succinică 493, 493*, 494

Anhidride 475*, 492 u., 492*

- aciclice 493
- acizilor α -halogenați 494
- — nesaturați 494
- ciclice 493

Anilină 280, 377*, 376*

Aniline, parțial deuterate 380

Antracen 284, 285*

Apă 103, 166*

- grea 166*

Arene, frecvențe caracteristice de grup 560*

Aril-alchil-amine 379

Aril-alchil-cetone 416

N-Aril-amide 501, 502

Aril-cetone 416

Armonice 40, 95

Atenuare, dispozitiv de 174, 175

Atomi, calculul numărului de 80

Auer, sită 115

Autocolimator 126

Axă de simetrie 57

Azaciclanolone 382*

Azaserină 392*

Azide 392 u., 393*

Azine 386

Azobenzen 273, 387

Azoderivați 386, 387

Azot, combinații organice cu 364 u.

Azoxi-benzen 273

Azoxi-derivați 386

Azoxi-metan 386

Azometine 385, 385*

Barilenă, v. Triciclo-[2,2,2]-octatrienă-2,5,7

Baze Schiff, v. Azometine

Beer, legea lui 139, 140, 144, 155

Benzaldoximă 273, 394, 394*

Benzamidă 499*, 500

1,2,-Benzantracen 284

Benzen 100, 101, 102, 166*, 266, 267,
269, 270*, 278, 282*, 319*

- derivați disubstituiți 271, 273 u.

- — monosubstituiți 271, 272

- — polisubstituiți 271

- — substituiți 269

- frecvențe fundamentale 269*, 554*

- hexadeuterat 267, 269*

- moduri de vibrație 268*

- monosubstituit 270*

- simetrie 267*

- substituit, frecvențe $\nu_{C=C}$ 279*

Benzendiazotat, ion de 273

Benzeni *m*-disubstituiți 275, 276

- *o*-disubstituiți 274*

- *p*-disubstituiți 276

- monosubstituiți 272*, 281*, 283*

- polisubstituiți 276 u.

- Benzeni substituiți 280, 281, 282*
 — — asimetric 277
 — — simetric 277
 — trisubstituiți 277
 Benzensulfoclorură 360
 Benzi de combinație 95
 — — etalonare 148*
 — — rotație-vibrație 50 u.
 — — tip A, B sau C 103
 — — vibrație 197
 — hibride 102, 103
 — paralele 101, 300
 — perpendiculare 101, 102, 300
 — , separare 147
 Benzil 438
 Benziliden-ciclopentanonă 422
 Benzil-metil-cetonă 408
 Benzoat de etil 480
 — — metil 381, 480, 486*, 487
 — — sodiu 465
 Benzochinonă 397, 425, 426
 Benzochinon-oximă 396*
 Benzociclanone 422*, 422
 Benzociclobutadienă, dimer, 233*, 274, 275
 Benzociclobutenă 274, 274* 275,
 Benzofenonă 419
 — complex cu $AlCl_3$ 290
 — substituită 416
 Benzofenone *p*-substituite 419*
 Benzofenon-oximă 394*, 394
 Benzofluoren 286
 Benzofulvene 260
 2-Benzoil-ciclanone, v. β -Dicetone
 Benzonitril 512*
 Biciclo-[2,2,1]-heptadienă-2,5 228, 229, 231
 250
 Biciclo-[3,2,0]-heptadienă-2,6 250
 Biciclo-[2,2,1]-heptan 228
 Biciclo-[2,2,1]-heptenă-2 250
 Biciclo-[3,2,0]-heptenă-2 250
 Biciclo-[2,1,0]-hexan 229
 Biciclo-[2,2,0]-hexan 229, 234
 Biciclo-[3,2,1]-hexan, lactone 489
 Biciclo-[4,2,0]-octadienă-2,4 257
 Biciclo-[2,2,2]-octan 233
 Biciclo-[3,3,0]-octenă-2 251
 Biciclo-[4,2,0]-octenă-7 251
 Biciclo-[2,1,0]-pentan 229
 Bioxid de carbon, moduri de vibrație 54
 — — — , rezonanță Fermi în 95
 — — — , spectru IR 56
 Bohr, postulat 26, 27
 Bolometru 129, 130
 Brewster, unghiul 178
 de Broglie, ipoteza 27
 o-Bromacetofenonă 418
 Brom-benzen 282*, 283, 319*
 Brom-benzochinonă 426
 2-Brom-4-*terț*-butilciclohexanone 432
 4-Brom-2-cetosteroli 428
 Bromcian 514
 α -Brom-ciclobutanonă 433
 α -Brom-ciclohexanonă 97, 432
 α -Brom-ciclopentanonă 433
 2-Brom-colestan-3-onă 429
 2-Brom-4,4-dimetil-ciclohexanonă 432
p-Brom-fenilazidă 393*
 o-Brom-fenol 344
 Bromoform 166*
 Bromură de benzil 308
 — — *terț*-butil 308
 — — etil 308
 — — fenil-etil 308
 — — fenil-propil 308
 — — izopropil 308
 — — vinil 242
 — — alchil, frecvențe 308*
 Buckingham, relația 169
 Butadienă 253, 254, 255
 — polimerizare 246
n-Butan 204
 — , conformații 194*, 195
 1,4-Butandiol 332, 334*
n-Butanol 323*
terț-Butanol 325
 Butenă-1 237*, 239*, 240*
 Butenă-2 238*, 239*, 246*
cis-Butenă-2 249
cis-Butenă-2d 248*
n-Butil-amină 377*, 379*
terț-Butil-anilină 380
n-Butil-azidă 393
n-Butil-benzen 270*, 272*
terț-Butil-benzen 270*, 272*, 284*
terț-Butil, cation 297, 288*
terț-Butil, halogenuri de 302
 — hexafluorantimoniât de 288*
 — perdeuterat, hexafluoroantimoniât
 de 288*
 1-Butil-cicloheptenă 249
terț-Butil-ciclohexan 326
terț-Butil-ciclohexanol 326, 327*, 328
terț-Butil-eteri 346
terț-Butil-etilenă, v. 3,3-Dimetil-butenă-1
N-terț-Butil-fenil-acetamidă 502
terț-Butil-fenol 343*, 344
terț-Butil-peracetat 496*
terț-Butil-perbenzoat 496*
n-Butiramidă 499*
 Butirat de metil 488
 γ -Butirolactamă 507
 Camfor 148*
 Carbilamine, v. Izonitrili
 Carbocationi 287 u.

Carbon-cuaternar în izoalcani 208, 209
 — — — — , frecvențe caracteris-
 tice 209*
 — terțiar — — 209, 210
 — — — — frecvențe caracteris-
 tice 209*

Carbonat de etilenă 522

Carbonați 520 u.
 — , frecvențe ν_{CO} 521*
 — , — caracteristice 522*
 — , vibrația grupelor CH_2 522, 523*

Carboxilat, ion de 447, 464

Carboximetil-celuloză 533

Carotinoide 246

Cation alchenil 289
 — terț-amil 287
 — terț-butil 287, 288*
 — de diazoniu 387
 — — piridiniu 554
 — izopropil 287, 288*
 — piriliu 552, 554*
 — tricyclopropil-metil 288
 — triclorcyclopropeniliu 289

Cationi organici 287 u.
 — — frecvențe caracteristice de grup
 561*

Celuloză 532, 533*

Centru de simetrie 57

Cetali 350

Cetenă, dimer 491

α -Ceto- γ -lactone 491

Cetone 408 u.
 — alifatic saturate 408 u.
 — aromatice 416 u.
 — — neconjugate 408
 — , asociații 409
 — biciclice 423 u., 424*
 — , complecși cu AlCl_3 290
 — , frecvențe ν_{CO} 421*
 — halogenate 421*, 428
 — , izomeri conformaționali 429, 430,
 431
 — monociclice 420
 — nesaturate 289, 410 u., 421*, 422
 — — , frecvențe 411*, 412*, 413*, 414*
 — — vibrații $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 414, 415*
 — — ciclice 412
 — — , conformație 411
 — policiclice 420 u.
 — — cu punte 423
 — protonate 289
 — saturate 420, 421*
 — tricyclice 424*

Cetoxime 393

Chelați metalici 440

Chimotripsină 548*

Chimotripsinogen 548*

Chinolină 555

Chinon-diazide, v. Diazo-naftoli

Chinone 421*, 425
 — substituite 427*

Chinonoxime 396, 396*, 562

Christiansen, efectul 162

Ciclanoli 320, 324*
 — , analiză conformațională 320, 326

Ciclanone 420, 423
 — , frecvențe ν_{CH} 425*
 — — ν_{CO} 422*
 — α -halogenate 431

Cicloalcandoli 334 u.
 1,2-Cicloalcandoli, conformație 338*
 — , frecvențe ν_{OH} 334*

Cicloalcani 210 u., v. și Hidrocarburi satu-
 rate ciclice
 — cu cicluri mari 219
 — — — medii 211, 213, 219
 — — — mici 219
 — — inele netensionate 210, 211,
 212, 213
 — — — normale 219
 — — — tensionate 219 u.
 — , frecvențe caracteristice de grup 560*
 — , spectre IR 211*, 212*

Cicloalchene 248 u.
 — , frecvențe 248*
 — , vibrații de deformație 250
 — , — — valență $=\text{C}-\text{H}$ 249
 — — — — CH_2 250

Cicloalchine 264

Ciclobutadienă, dimeri 233*, 234, 252, 252*
 — — , simetria 94

Ciclobutan 219, 222, 249, 324
 — , conformație 222
 — , derivați 225, 226, 227
 — , frecvențe și atribuții 224*
 — , simetrii ipotetice 222
 — , vibrații 223*, 225, 226

Ciclobutanol 324

Ciclobutanonă 420*, 421, 425*
 — conformație 434
 — halogenată 433, 434*

Ciclobutenă 248, 248*, 249

Ciclobutil-cetonă 419

Ciclododecan 212*, 218

Ciclododecandienă 261

Ciclododecandiol 337*

Ciclododecandionă 425*

Ciclododecanol 211, 229*

Ciclododecanonă 218, 425*

Ciclodecenă 250

Ciclodecină 264

Ciclododecan 212*, 218

Ciclododecandiol 337*

Ciclododecanol 229*

Ciclododecanonă 425*

Cicloheptadecan 212*

Cicloheptadecanonă 425*

- Cieloheptan 212*
 Cieloheptandiol 337*
 Cieloheptanol 324
 Cieloheptanonă 420*, 422, 423, 425*, 432
 Cieloheptenonă 422
 Ciclohexadecan 212*
 Ciclohexadecandiol 337*
 Ciclohexadecanonă 425*
 Ciclohexadecatetraină 265
 Ciclohexadienă 255
 Ciclohexan 166*, 211, 212*, 213, 434*
 — , conformație 215, 216, 217
 — , moduri de deformare 216
 — , — — vibrație 216
 — , spectru IR 217
 Ciclohexan-dimetanol 333
 Ciclohexandiol 334, 335, 336*, 337*, 339*
 — , spectru IR 336*
 Ciclohexanol 316, 324, 326, 327*, 328
 Ciclohexanoli 320
 — monosubstituiți 327*
 Ciclohexanonă 148*, 415, 420*, 421, 422, 423, 425*
 Ciclohexanone halogenate 432
 — nesaturate 422
 Ciclohexanon-oximă 394*
 Ciclohexenă 248*, 248, 249, 250
 Ciclohexenil-acetaldehidă 404*
 Ciclohexil-ciclohexanol 321
 Ciclohexil-fenil-cetonă 419
 Ciclohexil-metil-sulfonă 359*
 Ciclohexil-metil-sulfoxid 357*
 Ciclononan 212*
 Ciclononandienă 261
 Ciclononandiol 337*
 Ciclononanonă 425*
 Ciclononantrienă 257
 Ciclononină 264
 Ciclooctan 211, 212*
 — , conformație 217, 218
 — , spectru IR 218
 Ciclooctandiol 337*
 Ciclooctanonă 420*, 421, 425*
 Ciclooctatetraenă 255, 257
 — deuterată 257
 — , spectru IR 258*
 Ciclooctatriene 256, 257
 Ciclooctenă 248, 248*, 249, 250
 Ciclooctenonă 422
 Ciclooctină 264
 Cieloparafine monociclice, v. Hidrocarburi saturate ciclice
 Ciclopentadecan 212*
 Ciclopentadienă 255, 259
 Ciclopentan 210, 211, 212*, 213
 — , conformație 214
 — , frecvențe 214*, 215*
 — , spectru IR 214*
 Ciclopentadiol 336*, 337*, 338
 Ciclopentanol 324, 328*
 Ciclopentanonă 420* 421, 423, 425*
 Ciclopentenă 248, 248*, 249, 250
 Ciclopentenonă 422
 Ciclopentil-ciclopentanol 328*
 Ciclopentil-fenil-cetonă 419
 Ciclopropan 219, 220, 324, 346
 — , derivați 221, 222, 382
 — , moduri de vibrație 220*
 Ciclopropanol 324
 Ciclopropenă 248*, 250
 Ciclotetradecan 212*
 Ciclotetradecanonă 425*
 Ciclotridecan 212*
 Cisteină 537
 Cistină 537
 Cloracetanilidă 503*
 o-Cloracetofenonă 418
 ω-Cloracetofenone 429*
 Cloranil 426
 Cloraniline 380, 383
 Clorbenzamidă 499*
 Clorbenzen 282*, 283, 319*
 Clorbutani, conformații 303*, 305*
 Clorcetone 430
 Clorchinonă 426
 Clorcian 97
 Clorciclohexan 309
 Clorciclohexenă 311
 Clorfenilazidă 393*
 Clorfenol 344
 Clor-glioxime 395, 396*
 Clor-metil-butan 306
 Clor-nitrozo-ciclohexan 375
 Clorcarbonat de etil 520
 Clorcarbonați 520
 Cloroform 166*, 301, 434*
 — , spectru IR 165*
 Cloroformiat de etil 520
 — — metil 520
 Cloropicrină 367
 Clorpropan 304
 Clorstiren 243
 Clor-tetrametil-pentan 305
 Clorură de acetyl 290, 476
 — — — , complecși cu AlCl₃ 290
 — — alil 243
 — — benzoil 476
 — — — , complecși cu AlCl₃ 291
 — — *terț*-butil 307
 — — etil 303
 — — izobutil 303
 — — metil 101, 102, 300
 — — metilen 166*, 301
 — — neopentil 303
 — — propionil, complecși 291
 — — tionil 359

- Cloruri acide 289 u, 475
 — de alchil, 307*
 — — — primare, 304*
 — — — secundare — 305*
 — — — terțiare, 307*
 — — — — , conformații 306*
 Coeficient de absorbție 138, 139
 — — extincție 138, 139
 Colagen 542
 Colimator 116, 137
 Compensatie, fereastră de 156
 Complecși cu AlCl_3 290, 291, 291*
 Complexoni 538
 Compuși biciclici 227
 — cu grupă acetilenică terminală 263*
 — — inel ciclobutanic 225, 226, 227
 — — — ciclopropanic 221, 222
 — — punți oxidice 349, 350
 — diazoici, frecvențe 392*
 — dihalogenați 312
 — halogenați 299 u.
 — — , frecvențe caracteristice 561*
 — — nesaturați 310
 — — vibrații de valență 304
 — hidroxicilici, frecvențe caracteristice de grup 561*
 — — vibrații de valență 324
 — monohidroxicilici 315 u.
 — policiclici 227
 — — cu punte 229*
 — polihalogenați 312
 Configurație *endo-endo* 229
 — *endo-exo* 229
 — *exo-exo* 229
 — *trans-zig-zag* 189, 195, 211, 219
 Conformație axială 308, 328
 — baie 257
 — coroană 218, 257
 — eclipsată 193, 194, 195
 — ecuatorială 308
 — intercalată 193, 194, 195, 196
 — , izomeri de 193 u.
 — pseudoaxială 329
 — pseudoequatorială 328
 — *trans-zig-zag* 189, 195, 211, 219
 Conformațiile cetonei nesaturate 411 u.
 — cicloalcanilor 213 u.
 — cicloalcandiolilor 338*
 — clorbutanilor 303*, 305*
 — clorurilor de alchil 303u, 306*
 — dialchiletetilenglicolilor 332*
 — dicloretanului 301*
 — etilenglicolului 330*
 Conformerii, v. Izomeri de conformație
 Conjugare en-ină 254
 — izovalentă 365
 Constanta rețelei 120
 Constantă de anarmonicitate 40, 42
 — de forță 37
 — — rotație 34, 46
 Constante de forță în legături C—H 96, 231
 — — — — — C=O, 402, 420
 — — — — — N—H 378*
 — — — — — OH 378*
 Coordonate normale 71
 Corp cenușiu 113
 — negru 111, 112
 Crisen 286
 Cuban 234
 Cumarină 489
 Cuplaj vibrațional 67, 99
 Cușcă 229
 Cuvă cu strat variabil 166, 167*
 — pentru gaze 155
 — — lichide 156
 Decalindiol 341*
 Decanoli 326
n-Decil-azidă 393
 Decină-5 264
 Degenerare 28
 Deformații, vibrații de 234
 Densitate optică, v. Absorbanță
 Detectoare 129 u.
 Desoxi-zaharuri 532
 Dextran 531
 Diacetil 438
 Diacetil-1,3-butadienă 255
 Diacetoxi-fluoroglucine 437
 Diafragmă de compensație 174, 175*
 — — măsură 109, 110*
 Dialchil-cetone 408, 408*
 Dialchil-ciclohexanoli 321, 326
 Dialchil-etilenglicoli 332*
 Dialchil-sulfoxizi 354, 356
 Dialchil-tiocetone 355
 Dialil-sulfoxid 357*
 Diamil-cetonă 408
 Diaril-amine 379
 Diaril-cetone 416, 419
 Diaril-sulfoxizi 354, 356
 Diazo-acenaftenonă 389
 Diazo-alcani 388, 389*, 392*
 Diazo-camfor 389
 Diazo-cetoesteri 391
 Diazo-cetone 389, 389*, 390, 392*
 Diazo-ciclopentadienă 388, 392*
 Diazo-derivați alifatici 388, 389*
 — — aromatici 387, 387*
 Diazo-dimetil-dihidrozorcină 390, 392*
 Diazo-esteri 389*, 390
 Diazo-fenoli 391, 392
 Diazometan 388, 392*
 Diazo-naftoli 391, 392*
 Diazo-uracil 390, 392*

- Dibenzantracen 284, 286
 3,4,7,8-Dibenzobicielo-[4,2,0]-octadienă-3,7
 275
 2,3,6,7-Dibenzobicielo-[3,2,1]-octa-2,6-dien-
 -4-ol 319
 Dibenzocicloheptatrienă 275
 Dibenzociclooctatetraenă 275, 276*
 Dibenzofenantren 286
 3,4,7,8-Dibenzotriciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadie-
 nă-3,7 233*, 274, 275
 Dibrometan 301
 Dibromchinonă 426
 Dibromciclobutan 310*
 Dibromciclobutanonă 434
 Dibromciclohexanonă 432
 Dibrom-colestan-3-onă 429
 Dibrom-fenoli 344
 Di-*n*-butilamină 379*
 Dibutil-cetonă 409*
 Di-*terț*-butilcetonă 408
 Di-*terț*-butil-*trans*-etilenă, v. 2,2,5,5-Tetra-
 metilhexenă
 Di-*terț*-butil-etilenă simetrică 237
 Di-*terț*-butil-fenol 343, 344
 Di-*terț*-butil-perftalat 496*
 1,2-Dicetone 438
 β-Dicetone 439, 440, 441
 1,2-Dician-1,2-dicarbetoxi-etilenă 484, 511,
 512*
 Diciclohexil-sulfonă 359*
 Diciclopentadienă 251
 Diclor-acetofenonă 430
 Diclor-acetonă 431
 o-Diclor-benzen 319*
 Diclor-benzofenonă 419
 7,8-Diclor-biciclo-[4,2,0]-octadienă-2,4
 257, 310
 Diclor-butadienă spectru IR 311*
 Diclor-chinonă 426
 Diclor-ciclobutan 309*
 Diclor-ciclobutenă 310
 — , spectru IR 310*
 Diclor-ciclohexan 309
 Diclor-ciclohexanonă 432
 Diclor-ciclooctatrienă-1,3,5 257
 Diclor-dinitrozo-ciclohexan 374
 Diclor-etan 301, 302, 355
 — — , conformație 301*
 Diclor-glioximă 396*
 Diclor-nitrofenil-benzochinonă 427
 Diclor-nitrozo-etan 374
 Diclor-stiren 243
 Dicroism 163, 176 u., 181, 375
 — la polipeptide și proteine 542
 — paralel 204
 — perpendicular 204
 Diene ciclice 255*, 256 u.
 Dietil-acetal 350
 Dietil-acetamidă 505
 Dietil-amină 379*
 Dietil-carbonat 521
 Dietil-cetonă 410
 Dietil-sulfoxid 354*
 Difenil-amină 379
 Difenil-benzofulvenă 260
 Difenil-benzofuran, aducți cu 350
 Difenil-carbinol 325
 Difenil-carbonat 521
 Difenil-ciclobutendionă 438
 Difenil-dihidropentalenă 258, 260
 Difenil-dihidroxi-ciclobutenă 318, 319
 Difenil-ditian-dioxid 357
 Difenil-fulvenă 258
 Difenil-sulfoxid 354*, 357*
 Difenochinonă 425
 Difracție, rețele 120
 Diglicină 539
 Dihalogeno-ciclohexani 309
 Dihalogeno-ciclohexene 311
 Dihidroantracendioli 336*
 Dihidro-9,10-etenantracen 232
 Dihidro-fenantren 286
 Dihidro-fenantrendiol 336*, 340
 Diizobutil-sulfoxid 357*
 Diizopropil-amină 379*
 Diizopropil-cetonă 408
 Diluție spectrală 172
 Dimetil-acetal 350
 Dimetilamino, grupa, identificare 384
 Dimetil-benzamidă 506
 Dimetil-benzofulvenă 258, 260
 Dimetanol-bicicloheptenă 333
 Dimetil-butadienă 253
 Dimetil-butan 207*, 208*, 209*
 3,3-Dimetil-butenă-1 237*, 239*, 242
 Dimetil-carbonat 521
 Dimetanol-ciclobutenă 333
 Dimetil-ciclopropenă 249
 Dimetil-clorbutan 304
 Dimetil-dihidrezorcină 440, 442
 — — , spectru IR 440*, 442
 Dimetil-eter 345
 Dimetil-3-etil-ciclopropan 221
 Dimetil-3-etil-pentan 207*
 Dimetil-*p*-fenilendiamină, diazotată 392*
 Dimetil-formamidă 166*
 Dimetil-fulvenă 258
 Dimetilglioximă 395, 396*
 Dimetilhexani 207*, 209*
 Dimetil-octan 209*
 Dimetil-pentan 207*, 209*
 2,2-Dimetil-propan, v. Neopentan
 2,2-Dimetil-propanol-1 323*
 Dimetil-sulfit 358
 Dimetil-sulfoxid 357*, 434*

- Dinitril dimetil-fumaric 512*
 — dimetil-maleic 512*
 — fenil-fumaric 512*
 — fenil-maleic 512*
 — fumaric 511, 512*
 — maleic 512*
 — malonic 510
 — metil-fenil-fumaric 512*
 — metil-fenil-maleic 512*
 Dinitrili 510
 — , α, β -nesaturați 511
 Dinitro-anilină 371
 Dinitro-benzen 370, 371*, 371
 Dinitro-derivați 366, 367
 Dinitro-dimetil-anilină 371
 Dioli 332, 333
 — aciclici 330
 — — , frecvențe ν_{OH} 330*, 331*
 — biciclici, frecvențe ν_{OH} 335*
 — ciclici 334 u.
 — — , frecvențe ν_{OH} 336*, 337*
 — monociclici, frecvențe ν_{OH} 335*
 Dioxan 166*, 434*
 1,3-Dioxan-5-ol 349
 1,3-Dioxanoli 348, 349*
 Dioxime 395, 396*
 Di-*n*-propil-cetonă 408
 Dispersie 117
 — unghiulară 118
 — — a prisme 118
 — — rețelei 122
 Disulfone aromatice 360
 — ciclice 359
 Disulfuri 355
 1,4-Ditian-1,4-dioxid 357
 Ditiolani, v. Sulfii ciclici
 Di-triclorometil-carbonat 521
 Dizaharide 531
 Dizolvanți, efect asupra benzilor de absorbție 168 u.
 — pentru IR 164 u., 166*
 Dodecil-cetonă 409*
 Drum optic 121

 Ebert, monocromator 126
 Efect de cimp 97
 — — conjugare 96, 97, 239, 370, 402
 — — — în acizi aromatici 462
 — — — — nesaturați 456
 — — — — amide 503
 — — — — chinone 425, 426
 — — — — masă 51
 — inductiv 97, 239, 312, 360, 363, 366, 370, 374, 402
 — — — în acizi aromatici 462
 — — — — halogenați 465
 — — — — nesaturați 456
 — — — — amide 503

 Efect inductiv în chinone 425
 — izotopic 51 u.
 — steric 97
 — — în compuși carbonilici 402
 — transanular în amino-cetone ciclice 381
 Electron optic 26
 Element de simetrie 56
 Energia punctului zero 39
 Energie de rotație 32,33 u.
 — — vibrație 29 u
 Epoxi-ciclohexan 348*
 Epoxi-octan 348*
 Epoxi-trimetil-pentan 348*
 Epoxizi 346 u., 347*, 348*
 Ester acetil-acetic 441
 — benzoil-diazoacetic 390, 391, 392*
 — cian-acetic 484
 — ciclobutil-acetil-acetic 442
 — diazoacetic 390
 — diazopiruvic 391
 — dibrom-acetic 485
 — diclor-acetic 485
 — dietil-succinic 483
 — difluor-acetic 485
 — dimetil-antranilic 381
 — dioxo-bis-diazo-carboxilic 392*
 — fumaric 483
 — maleic 483
 — malonic 482
 — metilantranilic 381
 — tricloracetic 484, 485
 — trifluoracetic 484
 Esteri 475*, 478, 480
 — acetilenici 482*
 — aromatici 471
 — benzoici 480*, 481*
 — bis-diazo- β -cetonici 390
 — cu alcoli nesaturați 480
 — — — saturați 480
 — — fenoli 479, 481
 — α -halogenați 486*
 Esterii acidului carbamic, v. Uretani
 — — carbonic, v. Carbonați
 — — izocianic, v. Izocianați
 — acizilor alifatici saturați 479*, 489
 — — carboxilici 479 u.
 — — cicloalchil-carboxilici 479
 — — dicarboxilici 482, 483*
 — — α -halogenați 484
 — — α, β -nesaturați 481, 482*
 — hidroxi-acizilor 486
 Esteri-nitrili 484, 511
 Etan 199
 — conformații 192, 193*, 194
 — vibrații 192
 Etan-deuterat 192, 199
 Etandiol 330
 Etanditiol 355

- Etanol 323*
 Eter etilic 166*
 Eteri 345 u.
 — alifatici saturați 345
 — aromatici 345, 346
 — ciclici 346
 — , frecvențe caracteristice de grup 561*
 — nesaturați 345, 346
 — vinilici 243, 346
 Etil-anilină 379
 Etil-benzen 270*, 284*
 Etil-brom-ciclohexanonă 432
 Etil-butenă-1 237*
 Etil-celuloză 533
 Etil-ciclohexan 212
 Etil-ciclohexandiol 339*
 Etilenă 234, 238, 240, 241
 — frecvențe fundamentale 235*
 — moduri normale de vibrație 235*
 Etilenă-deuterată 234, 235*
 Etilene disubstituite 237, 242, 247*
 — — asimetric 237*, 239, 240, 244
 — — simetric 237, 238*, 239, 240, 244
 — monosubstituite 237, 237*, 239, 240, 241
 — — , vibrații 243*
 — substituite 234 u., 241
 — trisubstituite 238*, 239, 241, 246
 — tetrasubstituite 238*
 Etilen-glicol 330
 Etilen-imină 379, 380
 Etilen-oxid 346, 347*
 Etil-fenil-sulfoxid 354*
 Etil-hexan 209*
 Etil-mercaptan 355
 Etil-metil-pentan 209*
 Etil-pentan 209*
 Excluziune mutuală, regula 94, 196
 Extincție, v. Absorbanță
 — , coeficient de 138, 139
 — , — molar de 139
 — , modul de 155
- Fante 115, 127
 Fenantren 284, 285*
 Fenil-acetamidă 498
 Fenil-acetilenă 264, 265, 266
 Fenil-acetonitril 513*
 Fenil-alanină 537
 Fenil-alkil-sulfoxizi 354
 Fenil-azidă 393*
 Fenil-benzamidă 502, 503
 Fenil-p-benzochinonă 426
 Fenil-3-brom-propan 308
 Fenil-cicloalkil-cetone 419
 Fenil-ciclobutanol, legături de hidrogen în 316*
 Fenil-ciclopropil-cetonă 419
- Fenil-diazometan 388
 Fenilen-diamină 380
 β-Fenil-etanol 320
 N-Fenil-glicocol 537
 Fenil-metil-sulfonă 359*
 Fenil-metil-sulfoxid 357*
 Fenil-vinil-sulfonă 359*
 Fenol 283, 342, 337
 Fenoli, frecvențe OH 345*
 — monoxidroxilici 342 u.
 — polihidroxilici 342 u.
 Fereastră de compensație 156
Fermi, rezonanță 95
 Fidelitate a abscisei 147
 — — ordonatei 149
 Fitosteroli 221
 o-Fluor-acetofenonă 418
 Fluorură de sulfură 360
 — — tionil 359
 — — trifluor-acetil 476
 — — vinil 242
 Flux radiant, v. Putere radiantă
 Formaldehidă 402, 403, 403*
 — deuterată, frecvențe fundamentale 403*
 Formaldoximă 373, 395, 395*
 Formiat de butil 488*
 — — etil 488*
 — — metil 488*, 488
 Forță de câmp 67
Fresnel, unitate de frecvență 20
Friedel-Crafts, reacția, complecși intermediari 289 u.
 Frecvențe caracteristice de grup 96 u., 100*, 510
 — — în amine aromatice 380*
 — — — compuși de grupă $C\equiv C$ terminală 263*
 — de deformare $=CH$, în alchene 246*
 — — — în alchil-vinil eteri 244*
 — — — în afara planului, în etilene 247*
 — — grup 97, 98, 99
 — — vibrație, calcul 70 u.
 — nominale 127
 — $\nu C-Br$ 308*
 — $C=C$ în alchene 236*
 — — — alchil-butadiene 254*
 — — — aldehide nesaturate 405*
 — — — cicloalchene 248*
 — — — etilene disubstituite 237, 237*, 238*
 — $\nu C-Cl$ în cloruri de alchil 305*, 307*
 — νCH în alchene 239*
 — — — benzeni monosubstituiți 272*
 — — — ciclanone 425*
 — — — cicloalchene 248*

Frecvențe ν_{CH} în compuși policiclici 229*

- — — halogenuri de alchil 312*
- — — paraciclofani 276*
- CH_2 în acizi carboxilici 455*
- CH_3 în clorură de acetil 291
- $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ în azometine 385*
- $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ în acizi acetici substituiți 425
- — — — halogenați 465, 466*
- — — — monocarboxilici 452*
- — — — aldehide nesaturate 405*
- — — — aril-alchil-cetone 416*
- — — — azaciclanolone 382*, 383*
- — — — benzociclanone 422*
- — — — carbonați 521*
- — — — carboxil dimer 451
- — — — cetone 409*
- — — — — ciclice 420*
- — — — chinone substituite 427*
- — — — ciclanone 422*
- — — — ciclobutanonă 434*
- — — — cloracetofenonă 429*
- — — — α -clorcetone 430*
- — — — dialchil-cetone 408*
- — — — β -dicetone 441
- — — — halogenociclobutanone 433*
- — — — peroxizi 495*
- — — — sisteme bi- și tricyclice 424*
- $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ 322
- — — în alchilciclopentanolii 328*
- — — — alcooli aromatici 325*
- — — — — nesaturați 325*
- — — — — secundari 324*
- — — — — terțiari 325*
- — — — ciclohexanolii substituiți 327*
- ν_{N_3} în azide aromatice 393*
- ν_{NH_2} în amine primare 377*
- NH/OH în azaciclanolone 382*, 383*
- $\text{N}=\text{O}$ în dimerii nitrozoderivaților 374
- — — nitrozobenzeni substituiți 374*
- NO_2 , 370*
- — — în nitrobenzen substituit 371*
- ν_{OD} 319*
- — — , deplasări, la amine asociate 379*
- ν_{OH} în alchil-ciclohexanolii 321*
- — — — alcooli triterpenici 322
- — — — cicloalcandoli 334*
- — — — dioli aciclici 330*, 331*
- — — — dioli ciclici 335*, 336*
- — — — dioxanol 349*
- — — — halogeno-fenoli 345*
- — — — tetrahidropiranoli 349*
- ν_{SH} 354*

Frecvențe $\nu_{\text{S}=\text{O}}$ în sulfiți 358*

- — — sulfoxizi 357*
- ν_{SO_2} în acizi sulfonici 361*
- — — sulfohalogenuri 361*
- — — sulfonați 361*
- — — sulfone 359*
- Ftalide 471, 490
- Fulvenă 260
- Fulvene **258** u., 259*
- Funcție de undă 28
- — — proprie 28
- Furan, frecvențe fundamentale 552*
- Furil-benzo-fulvenă 260
- Furil-fulvenă 258
- β -D-Galactopiranoză 532
- Gaze, analiza în IR 153, 154
- — — , cuvă pentru 155
- Giroidă 57
- Giroscop simetric 47 u.
- — — , termen spectral 49
- Glicil-glicină 539
- Glicocol 537
- Glicoli disubstituiți 331, 332
- Glioxal 438
- Glioxime, v. Dioxime
- Globalar, sursa 114
- γ -Globulină 548*
- D-Glucopiranoză 530
- Golay, detector 130
- Grad de libertate 69
- Grade — — — , calculul numărului de 79
- Grupa acetil 374
- — — acetilenică terminală 263*
- — — alchenil, influențe 402
- — — alchil 402
- — — alchinil 402
- — — aldehidică 403
- — — aril 402
- — — carbonil 283, 290, 389, 390, **402** u.
- — — carboxil 446 u., 453*, 463, 464
- — — dimer 451
- — — cicloalchil 402
- — — $=\text{CH}$, frecvențe în alchene 246*
- — — — , vibrație 240 u.
- — — — de deformare 241
- — — — valență în compuși tricyclici 233*
- — — CH terțiar, vibrații 189, 231
- — — CH_2 , efecte sterice 231*
- — — — , moduri de vibrație 190
- — — — , vibrații de deformare 201, **202** u., 212*, 240, 241, 245*, 248, 250, 373
- — — — de forfecare 201
- — — — — legănare 201, 204 u.
- — — — — torsionare 204 u.

- Grupa CH_2 , vibrații de valență 197, 227, 250
- — — în vecinătatea grupei NO_2 367
 - CH_3 , frecvențe în clorura de acetil 291
 - — , moduri de vibrație 190, 191
 - — vibrații de deformare 199, 200, 201, 248
 - — — valență 196, 197*
 - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 237, 408
 - — frecvențe caracteristice 206, 207*
 - CH_3-N , identificare 384
 - $\text{C}=\text{N}$ 243, 374
 - $\text{C}\equiv\text{N}$ 508
 - $\text{C}-\text{NO}_2$, moduri normale de vibrație 365*
 - $\text{C}=\text{O}$ 243, 244, 317, 367
 - COOH 317
 - COOR 317, 367
 - izopropil 207 u., 208*
 - N_3 , frecvența în azide 393*
 - NH_2 243, 370
 - $\text{N}=\text{N}$ 386
 - $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 386
 - NO_2 365 u., 374
 - — frecvențe 370*, 371*
 - $=\text{NOO}^-$ 368
 - NR_2 317, 370
 - OH , frecvențe în alcooli 315 u.
 - — — dioli ciclici 335*, 336*
 - — — dioxanol 349*
 - — — fenoli 345*
 - — — halogeno-fenoli 345*
 - — — pirocatechină 345*
 - — — tetrahidropiranoli 349*
 - OR 317
 - SH 359
 - SO_2 243, 359
 - — frecvențe 359*, 361*
 - — , moduri normale de vibrație 360*
- Grupă punctuală 55, 60 u.
- Grupe punctuale axiale 62
- — ciclice 61
 - — cubice 62
 - — diedrice 61
 - — , exemple 63* u
 - — octaedrice 62
 - — tetraedrice 62
 - trifluor-metil 243
 - vinil 240 u.
 - viniliden 242
- Halogeno-alceni 300 u., 308u.
- Halogeno-acetaldehide 428
- Halogeno-ciclobutanone 433*
- Halogeno-cicloheptanone 432
- Halogeno-ciclohexani 309*
- Halogeno-ciclohexanonă 431
- Halogeno-fenoli 345*
- Halogeno-nitro-alceni 367
- Halogeno-ciclanone 431
- Halogenuri de acizi 475, 475*
- — alchil 312*
 - — metil 302
 - — propargil 263
 - — vinil 311*
- Halogenurile acidului carbonic 519
- Hammett, constanta 419, 462*
- Heptanol 323*
- Heptenă 238*
- Heptanal 404
- Herschel, spectrometru 107
- Heterociclii 551 u., 556
- Hexadecatetraina 264
- Hexadienal 406
- Hexanol 323*
- Hexatriacontan 204
- Hexatrienă 254, 255
- Hexenă 237*, 238*, 240*, 246*
- Hidrați de carbon 529 u.
- Hidrocarburi 187 u., 242
- alifatic, moduri normale de vibrație 193*
 - aromatice 266 u., 272*, 279 u., 282, 283
 - — polinucleare 284 u.
 - — vibrații 269 u., 278, 282
 - cu duble legături cumulate, v. Alene nesaturate 234 u., 241
 - — cu triplă legătură, v. Acetilene saturate 188 u., 269
 - — aciclice 191 u., 197*
 - — aducți cu uree 202
 - — ciclice 210 u.
 - — cu mai multe duble legături 252 u.
 - — steroide 212
- Hidrogen 103
- Hidroperoxizi 350
- Hidroxi-acetofenonă 435
- Hidroxi-acizi 468 u., 486
- Hidroxi-aldehide 453, 436*
- Hidroxi-amino-acizi 537
- Hidroxi-antrachinone 437*
- Hidroxi-cetone 435, 436*, 437, 440
- Hidroxi-chinone 427
- Hidroxi-cumarine 489
- Hidroxi-dioxan 349*
- Hidroxi-etil-ferocen 319
- Hidroxilamină, derivați organici 364, 375 u.
- Hidroxi-mentol 340
- Hidroxi-naftaldehide 436
- Hidroxi-steroide 326

- Hidroxi-tetralină 340
 Hidroxi-triciclo-[5,2,1,0^{2,6}] decenă-4 318
 Histidină 537
 Hooke, legea 98
- Identitate 57, 58
 Imide ciclice 507, 508*
 Indan, spectru IR 274*
 Inden 148*, 259
 Inregistrare, alegerea parametrilor 150 u.
 — domeniu de 146
 — viteză de 150
 Insulină 545, 547, 548*
 Intensitate absolută 144
 — aparentă 144
 — integrată 144
 Interferență, franje de 157, 158*
 Inversiune, operație de 57
 Iod-cian 514
 Iod-fenol 344
 Ioduri de alchil 308
 Ion de aciliniu 290
 — — carboxilat 447, 464, 464*
 — — oxocarboniu 289 u., 519
 — — sulfinat 358
 Izoalcani 206, 209, 209* 210,
 — cu carbon cuaternar 208, 209, 209*
 — — — terțiar 209, 209*, 210
 — — grupă *terț*-butil 206, 207, 207*
 — — — izopropil 207, 208*
 — vibrații 206
 Izobutan 207
 Izobutenă 237*, 239*
 Izobutirat de metil 488
 Izocianat de *n*-amil 526*
 — — benzil 526*
 — — *n*-butil 526*
 — — ciclohexil 526*
 — — *p*-clorfenil 526*
 — — *p*-etoxifenil 526*
 — — fenil 526*
 — — izobutil 526*
 — — *p*-nitrofenil 526*
 — — *n*-tolil 526*
 Izocianați 525, 526*
 Izomentol 321*
 Izomeri *cis* 244, 246, 273, 338
 — *cis-cis* 255
 — *cis-trans* 255
 — de conformație 104, 188, 189*, 193 u., 303, 309, 355
 — — — în acizi halogenați 466
 — — — — nesaturați 457, 458, 459
 — — — — amine aromatice 380
 — — — — cetone 429, 430, 431
 — — — — cicloalcani 213 u.
- Izomeri de conformație în esterii acizilor halogenați 485
 — — — — halogenurile acizilor, 476, 477
 — — rotație, v. Izomeri de conformație
 — optici, în aminoacizi 537
 — *trans* 244, 246, 273, 338
 — *trans-trans* 255
 Izomeria nitriților 398
 — oximelor 394, 395
 Izonitrili 527, 528*
 Izooctan 434*
 Izoparafine, v. Izoalcani
 Izopropil, cation 287, 288*
 Izopropil-amină 377*
 Izopropil-benzen 284*
 Izopropil-ciclohexan-diol 339*
 Izopropil-ciclopentadienă 259
 Izopropil-ciclopentanol 328*
 Izopropil-inden 259
 Izotiocianați 527
- K.M.B., V. Kirkwood-Bauer-Magat, relația Keratină 542, 547
 Kirkwood-Bauer-Magat, relația 168, 169
- Lactame 501, 506 u.
 β-Lactoglobulină 548*
 Lactone 475*, 488, 488*, 489, 490, 491
 — nesaturate 489, 490
 Lambert-Beer, legea 139
 Lambert-Bouguer, legea 138
 Lampă de cuarț 115
 — — wolfram 115, 130
 — Nernst 112, 113
 Legătură C—Br, frecvențe în bromuri de alchil 308*
 — C—C, frecvențe în benzen substituit 279*
 — — , limitele frecvențelor în hidrocarburi 187
 — — , vibrații 191
 — — — de valență în hidrocarburi aromatice 278 u.
 — C=C, frecvențe medii în alchene 236*
 — — — în alchil-butadiene 254*
 — — — — aldehide nesaturate 405*
 — — — — cetone nesaturate 414, 415*
 — — , influența sulfurii asupra 362
 — — , vibrații de valență în alchene 236
 — — — — — aldehide polienice 406
 — — — — în acizi nesaturați 458

Legătura $\text{C}=\text{C}$ în alchene monociclice
 248 u.
 — $\text{C}\equiv\text{C}$ 100, 261 u.
 — — , vibrații de valență 262 u.
 — — — în acizi acetilenici 461
 — $\text{C}-\text{Cl}$, frecvențe 304*, 305*, 306*, 307*
 — $\text{C}-\text{H}$, frecvențe în alchil-benzeni 270*
 — — , — — benzeni substituiți 272*, 274*
 — — , influența sulfurii asupra 362
 — — , limitele frecvențelor în hidrocarburi 187
 — — , vibrații 189 u.
 — — , — de deformare 199 u.
 — — , — — în acizi nesaturați 458
 — — , — — — alchene 240*
 — — , — — — hidrocarburi aromatice 269 u., 278
 — — , — — valență 196 u.
 — — , — — — în hidrocarburi aromatice 269
 — — , — — în catenele alchilbenzilor 284
 — — , — — cetone 409
 — — , — — compuși halogenați 312
 — — , vinilică 255
 — $\text{C}=\text{H}$, vibrații de deformare 240 u.
 — — , — — — în alchene conjugate 255
 — — , — — valență 237
 — — , — — — în alchene 254
 — — , — — — cicloalchene 249
 — $\text{C}\equiv\text{H}$, vibrații de deformare 266
 — — , — — valență 265 u.
 — CH_2 , vibrație de deformare 242, 243
 — $\text{C}-\text{Hlg}$, vibrație de valență 302
 — — , frecvențe și constante de forță 301*
 — — , — — în halogenuri de vinil 311*
 — $\text{C}-\text{N}$, vibrații 372
 — — , — de valență în amine 383, 384
 — $\text{C}=\text{N}$ 368
 — — , frecvențe în azometine 385*
 — — , influența sulfurii asupra 362
 — — în azine 386
 — — — oxime 394
 — $\text{C}\equiv\text{N}$ 100, 508
 — $\text{C}-\text{OH}$, frecvențe în alchilciclopentanoli 328*

Legătură $\text{C}-\text{OH}$, frecvențe în alcooli nesaturați și aromatici 325*
 — — , — — — secundari 324*
 — — , — — — terțiari 325*
 — — , — — — ciclohexanoli substituiți 327*
 — — , vibrație de valență în alcooli 322 u.
 — $\text{C}=\text{O}$ 355
 — — , frecvențe în acizi halogenați 465
 — — , — — aldehyde nesaturate 405*
 — — , — — — cetone ciclice 420*
 — — , — — — — substituite 416*
 — — , — — — dialchil-cetone 408*
 — — , — — — peroxizi 495*
 — — , influența sulfurii asupra 362
 — — , vibrații în acizi aromatici 462
 — — , vibrații în acizi nesaturați 456
 — — , — — aldehyde polienice 405
 — — , — — amide primare 498, 499
 — — , — — cetone alifatic saturate 408
 — — , — — — nesaturate 410
 — — , — — — esteri 478
 — $\text{C}-\text{S}$ 355, 356
 — $\text{C}=\text{S}$ 354, 355, 356
 — $\text{N}-\text{H}$, constante de forță 378*
 — — în amine 376
 — — — hidroxilamine 376
 — — , vibrații în amide 498, 501
 — — , — — amine 377 u., 383
 — $\text{N}-\text{N}$, vibrație de valență în diazoderivați 392*
 — $\text{N}-\text{O}$ în aminoxizi 384
 — — — hidroxilamină 375
 — — — oxime 394
 — $\text{N}=\text{O}$ 372
 — — , frecvențe în nitrozobenzen 374*
 — — , — — nitrozo-derivați dimeri 374
 — — , vibrații de valență 373
 — $\text{O}-\text{D}$, frecvențe 319*
 — $\text{O}-\text{H}$ chelatizată 440
 — — , constante de forță 378*
 — — , frecvențe în alchilciclohexanoli 321*
 — — , — — alcooli triterpenici 322*
 — — , — — dioli aciclici 330*, 331*
 — — , vibrația de deformare 329
 — — , — — valență 315
 — — , — — în oxime 394

Legătura P=S 354

— S—H 354

— S=O 356

— — , frecvențe în sulfoxizi 357*

— — , — — sulfiți 358*

— S—S 355

— tip banană 219

Legături duble *cis-cis* 254

— — conjugate 252

— — — , vibrații C=C 253

— — — , — =C—H 254

— — —cumulate, v. Alene

— — *trans-cis* 254— — *trans-trans* 254

— de hidrogen 97, 104, 342, 343, 344

— — — , frecvențe 318*

— — — în alcooli 316 u.

— — — — amine 376, 379 u., 381

— — — — hidroxi-acizi 468

— — — — hidroxi-aldehide 435

— — — — hidroxi-cetone 435

— — — — nitrili 513

— — — — oxime 394

— — — , influența asupra legăturii carbonil 403

— — — între OH și alte grupe 317

— — — intermoleculare 329, 340, 341

— — — intramoleculare 329

Leucină, clorhidrat 536

Lisină 535

Lissajous, figura 66 u.

Littrow, monocromator 126, 127

— oglinda 109, 110, 126, 127, 133, 150

β-Manopiranoză 532

Masă redusă 32

Materiale ceramice, surse de IR 114

Matriță pentru pastilare 161*, 162

Maxwell-Boltzmann, legea 50

Măsurile fotometrice 137 u.

Melamine 525

Mentan-4-ol 321*

Mentol 321, 321*, 328

Mercaptani 354, 355

Mesitilenă 277, 319*

Metan 101, 188

— , spectru IR 192*

— , vibrații fundamentale 191

Metan-deuterat, vibrații fundamentale 191*

Metan-sulfoclorură 360

Metanol 315, 323*, 434*

Methyl-rocking 191

N-Metil-acetamidă 501, 502*, 504

N-Metil-acetanilidă 503*, 506

Metil-acetilenă 265, 266

o-Metil-acetofenonă 418

Metil-alil-sulfonă 359

Metil-amină 377*

N-Metil-amine aromatice 384

Metil-amino, grupă, identificare 384

Metil-anilină 379, 381

Metil-azidă 393

N-Metil-benzanilidă 505, 506

4-Metil-2-brom-ciclohexanonă 432

2-Metil-butan 208, 208*

Metil-butanoli 323*

Metil-butene 237*, 238*

Metil-celuloză 533

Metil-chinone 427

Metil-cicloalchene 249

Metil-ciclobutene 249

Metil-ciclohexan 211

Metil-ciclohexandiol 338, 339*

Metil-ciclohexanoli 321, 321*, 325

Metil-ciclohexenă 249

Metil-ciclohexil-metanol 320, 321*

Metil-ciclopentenă 249

Metil-decenil-eter 346

Metil-dodecenil-eter 346

Metil-eteri 346

Metil-etil-cetonă 409*, 410

Metil-fenil-benzofulvenă 258

Metil-fenil-fulvenă 258

Metil-fulvenă 258

Metil-glioximă 395, 396*

Metil-glucozide 350

Metil-heptenă 237*

2-Metil-hexan 208*

3-Metil-hexan 209*

Metil-izopropil-cetonă 408

Metil-izopropil-ciclohexandiol spectre IR 340*

Metil-mercaptan 355

Metil-metalil-sulfoxid 357*

Metil-naftaline 286

Metil-nitrobutene 368

Metil-nitrociclopropan 366

Metil-norbornenol 318

2-Metil-octan 208*

3-Metil-octan 209*

2-Metil-pentan 208*

3-Metil-pentan 209*

2-Metil-pentenă-1 237*

2-Metil-pentenă-2 238*

3-Metil-pentenă-2 238*

4-Metil-3-penten-2-onă 289

Metil-n-propil-cetonă 408, 409*

Metiluree 524

N-Metil-uretan 523, 524

Metil-vinil-eter 242, 243

Metil-vinil-sulfonă 359*

Metoxi-benzamidă 499*

Metoxi-benzonitril 513*

Metoxi-chinone 427

Micomicină 260, 261

- Microanaliză, dispozitiv 172 u.
 Microiluminatoare 172, 173*
 Mioglobina 547
 Moment unghiular electronic 47
 — — total 47
 Monoalchil-ciclobutani 226
 Monoalchil-ciclohexanoli 320 321
 Monobrom-acetat de metil 485
 Monobrom-ciclobutanone 434
 Monoclor-acetaldehidă 428
 Monoclor-acetamidă 500
 Monoclor-acetat de metil 485
 Monoclor-acetonă 430
 Monoclor-pinaconă 431
 Monocromatism, grad de 128, 129
 Monocromator 125 u., 128
 Monoiod-acetamidă 500
 Monoxid de sulf 356
 Modul de extincție 155
 Modulație, dispozitiv de 108
 Moduri normale de vibrație, specii de simetrie 75
 Molecule biatomice, mișcare de rotație-vibrație 434
 — — , spectre IR 31 u.
 — — , vibrația 37
 Molecule poliatomice, nivele de energie 91
 — — , rotație 64
 — — , spectre IR 53 u.
 — — , spectre de rotație 64
 — — , — — rotație-vibrație 101 u.
 — — , — — vibrație 91 u.
 — — , vibrația 66 u.
 Moment de inerție 32
 — — tranziție 29
 — unghiular 49
 Momente electrice, simetrie 90
- Naftalină 284, 285*
 Naftilamine 377*, 380, 381
 Naftochinonă 397
 Naftochinone 427
 Naftochinon-oxime 396*, 397
 Naftonitrili 513*
 Neoizomentol 321*, 322
 Neomentol 321*, 322
 Neopentan 207
 — deuterat 207
 Nernst, lampa 112, 113, 125, 137
 Nitramine 385
 Nitrat de ciclohexil-metil 398
 — — ciclopentil 398
 — — metil 397
 Nitrați 397
 — de alchil 397
 Nitril acrilic 512*
 — crotonic 510, 512*
 — metacrilic 510, 512*
- Nitrili 475*, 508 u.
 — alifatici 513
 — aromatici 512, 513, 513*
 — nesaturați 510, 512
 — saturați 509, 510*
 Nitrili 398
 — de alchil 398
 — , frecvențe caracteristice 398*
 Nitroacetanilidă 503*
 Nitroalcani 365, 366*, 372
 Nitroalchene 368, 369*
 Nitro-1-amino-naftalină 381
 Nitro-anilină 370, 371*, 380
 Nitro-anisol 371*
 Nitrobenzamidă 499*
 Nitrobenzen 280, 369, 370, 372
 — derivați substituiți 369, 370
 — perdeuterat 372
 — substituit, frecvențe 371*
 Nitro-cicloalcani 366
 Nitro-ciclohexan 366
 Nitro-derivați 364, 365 u., 368
 — — aromatici 368, 369 u.
 — — , frecvențe caracteristice 366*
 — — saturați 365, 366
 Nitrodimetil-anilină 371*, 372
 Nitro-esteri 367
 Nitro-etene 368
 Nitro-fenil-azidă 393*
 Nitrofenil-propargil-eter 265
 Nitro-fenol 371*, 371
 Nitrohalogeno-alcani 366*
 Nitro-metan 166*
 — derivați halogenați 367
 — , frecvențe fundamentale 365*
 — sodat 368
 Nitro-naftalină 381
 Nitro-propan sodat 368
 Nitrozamine 385
 Nitrozo-alcani 373, 374
 Nitrozo-benzen 374
 Nitrozo-benzeni 374*, 375
 Nitrozo-cicloalcani 374
 Nitrozo-ciclohexan 373
 Nitrozo-ciclohexil-hidroxilamină 376
 Nitrozo-clorciclohexan 374
 Nitrozo-derivați 364, 372, 373
 — — aromatici 374
 — — dimeri, frecvențe 374
 — — izomerizare 373
 — — secundari 373*
 — — substituiți 374
 — — , vibrația de valență 373
 Nitrozo-metan 373, 375
 Nitrozo-naftalină 375
 Nivele de energie, 38 u., 41 u., 91 u.
 Nonadiină-1,4 264
 Norborneol 318
 Nortriciclen 229

- Nuclee echivalente 78
 Nucleu reprezentativ (al setului) 79
 Nujol, suspensie în 160
 Număr atomic efectiv 27
 — cuantic 25
 — — azimutal 25
 — — de spin 25
 — — — vibrație 38
 — — magnetic 25
 — — principal 25
 — de undă 20
 Nutație 49

n-Octadecan 205
 Octadiină-1, dimer, v. Hexadecatetraină
 Octametil-triciclo-[4.2.0.0^{2,5}]-octadiene 252
n-Octanol 323*
 1,3,5,7-Octatetraenă 254, 255
 2,4,6-Octatrienă 254
 Octavă 22
 Octenă-4 23*
 Octină-5 264
 Opacitate 137
 Operație de simetrie 56
 Orbită 28
 — electronică staționară 25
 Ornitină, diclorhidrat 537
 Oscilator anarmonic 31, 39 u.
 — — , nivele de energie 41 u.
 — — , spectru 41 u.
 — — , termenul spectral 41
 — armonic 31, 37 u.
 — — liniar, ecuația 38
 — — , nivele de energie 38 u.
 — — , spectru 38
 — — , termenul spectral 39
 — rotator, v. Rotator-vibrator
 Ovalbumină 548*
 2-Oxa-biciclo-[2.2.2]-octan-3-onă 489
 Oxazolidonă 523, 524
 Oxid de azot 50
 Oxime 372, 393
 — , izomerie 394, 395
 — , vibrație 384, 394*
 Oxocarboniu, ioni 289 u.

 Paraciclofan 276, 278
 Pauli, principiul 25
 1, 3-Pentadienă-*trans* 255
n-Pentanol 323*
 Pentenă-1 237*, 239*, 240*
 Pentenă-2 238*, 239*, 246*
 Pentenonă 413, 414*
 Peptide 538, 539*
 Peracizi 475*, 494, 496*
 Perbromuri de diazoniu 392*
 Peresteri 495, 496*
 Perhidro-indandiol 341*
 Peroxid de acetil 495*
 — — acetil-benzoil 495*
 — — benzoil 495*
 — — benzoil-*p*-nitro-benzoil 495*
 — — *p*-clor-benzoil 495*
 — — *p*-fluor-benzoil 495*
 — — ftaloil 495*
 — — *p*-iod-benzoil 495*
 — — lauroil 495*
 — — *p*-metoxi-benzoil 495*
 — — miristoil 495*
 — — *p*-nitro-benzoil 495*
 — — octanoil 495*
 — — stearoil 495*
 — — stearoil-benzoil 495*
 — — toluoil 495*
 Peroxizi 350, 475*, 494
 — de acil 494
 — — aroil 494
 — , frecvențe 495*
 Pinacol 341, 342*
 Pinaconă 408, 431
 Piperidină 379
 Piridină 166*, 552, 554, 555*
 — , frecvențe fundamentale 554*
 Piridiniu, cation 554
 Piridin-N-oxizi 375
 γ-Piridonă 171
 Piriliu, cation 552, 554, 554*
 — perclorat, spectru IR 555*
 Pirocatechină 344, 345*
 Piroi, 552*, 553*
 Pirolidină 379
 Plan de simetrie 56
 Polarizare, dispozitive de 177 u.
 — , grad de 178
 — , unghi de 177
 Polarizoare 177 u.
 Poli-L-alanină 545*, 548
 Poli-alchil-ciclohexanoli 328
 Poli-γ-benzil-L-glutamat 542, 546*, 548
 Poliene 254, 255*
 — ciclice 256 u.
 Polietilenă 202, 203, 204
 — AS, spectru IR 203*
 — benzi γCH₂ 203*
 — dicroism 204*
 Poliglicină 539, 545*
 Poli-α-L-glutamat de sodiu 545*
 Poliine conjugate 264
 — macrociclice 265
 Poli-L-lisină 545*
 Polimeri polimetilenici 202
 Poli-γ-metil-L-glutamat 545*, 546*
 Polipeptide 541
 — deuterate 547 u.
 — , frecvențe caracteristice 542*, 544*

- Polistiren 148*
 — spectru IR 141, 142, 147
 Polizaharide 531, 531*
 Preamplificator 131
 Precesie 49
 Principiul corespondenței 27
 Prisme 116 u.
 — , materiale pentru 119*
 Probe, preparare 153 u., 180
 Prolină 537
 Propan 204
 1, 3-Propandiol 332
n-Propanol 323*
 Propargil, halogenuri de 263*
 Propenă 237*, 239*, 240*, 240
n-Propil-amină 377*, 379*
 Propilen-oxid 346
 β -Propiolactonă 491
 Propionamidă 499*
 Propionat de metil 488
 Proteine 538
 — deuterate 547 u.
 — , frecvențe caracteristice 539*
 Putere de rezoluție 118, 128, 146
 — — — în prismă 118
 — — — — rețea 122, 123
 — — — teoretică 128
 — radiantă 107, 128

 Radiații difuze 112, 128, 129, 150
 — parazite, v. Radiații difuze
 — plan-polarizate 176
 — polarizate 176 u.
 — , surse de 111 u.
 Raman, spectre 565 u.
 Raport dicroic 181
 Rayleigh, criteriul 122, 123, 124
 — , termenul 128
 Receptor pneumatic 130
 — — , construcție 130*
 Regula excluziunii mutuale 94, 196
 — frecvenței 26
 — selecției 29
 Reflectometrie, dispozitiv de 174
 Reflexie totală atenuată 164
 Repetabilitate 149
 Reprezentare ireductibilă 75

 Reprezentare reductibilă 75
 Reproductibilitate 147, 149
 Rețele de difracție 120, 121 u.
 Rezoluție 146, 151
 — a monocromatorului 128
 — , putere, v. Putere de rezoluție
 — teoretică 147
 Rezonanță Fermi 95, 403
 Ribonuclează 547, 548*
 Rotameri, v. Izomeri de rotație
 Rotator aplatisat 64
 — asimetric 103
 — nerigid 31, 34 u.
 — — , termen spectral 34
 — rigid 31 u.
 — — simplu 33
 — — — , spectru 34
 — sferic 65
 — — accidental 65
 — — , exemplu 101
 — simetric 64
 — — accidental 65
 — — alungit 65, 102
 — — aplatisat 65, 102
 — — , exemplu 101
 — — propriu zis 65
 — vibrator 43 u.
 — — , termenul spectral 44
 Rutherford, modelul atomic 25
 Rydberg, corecția 27

 Salicilaldehidă 435
 Salicilat de metil 487*
 — — *terț*-butil 487*
 Salt cuantic 26
 Sarcosină, clorhidrat 537
 Săruri ale aminelor 384
 — — amino-acizilor 537, 538
 — de diazoniu, v. Diazo-derivați aromatici
 Schönflies, nomenclatura grupelor punctuale 60
 Schrödinger, ecuația 27, 28, 33, 38, 91
 Semi-cușcă, structuri 229
 Serină 535, 537
 Set 78
 — , nucleu reprezentativ al 79

Silit, v. *Globar*, sursa

Simetrie, axă de 57

— , centru de 57

— , clasă de operații de 78

— , conformații 195

— , element de 56

— , elemente și operații 58

— , grup de operații 59

— , în molecule poliatomice 93 u.

— , moleculară 56 u.

— , momente electrice 90, 91

— , operații de 56

— , plan de 56

— , stări de vibrație 90, 91

Sisteme policiclice cu punte 231, 232

Spectre atomice 25 u.

— — de emisie 30

— de reflexie 140

— — rotație-vibrație 30

— — vibrație 91 u.

— — — moleculară 30

— infraroșii 25, 108, 140

— — de rotație pură 35

— — , reprezentare grafică 140 u.

— în UV 140

— în vizibil 140

— moleculare 29 u.

— Raman 565 u.

Spectrofotometre IR, caracteristici 146 u.

Spectrofotometru Beckman 152

— Cary-White 90, 135, 136, 137, 152

— cu nul electronic 110, 111

— — — optic 109, 110

— — prismă 131 u.

— — rețea 136 u.

— Hilger 152

— Leitz 152

— Perkin Elmer 152, 164

— Unicam 152

— UR10, 109, 110, 131, 132

— UR20, 152

Spectroscopie diferențială 185

Spectru electromagnetic 21*

— normal 122

Spirocetali 350

Spirolactone 489

Stare cuantică, v. Termen spectral

Stare energetică, v. Termen spectral

Stări dublu degenerate 49

— staționare 25

Steroli, esteri 480*

Stilben 273

Stiren, compuși 243

— polimerizare 246

Sub-benzi 102

Succinodinitril 510

Sulf, combinații organice 353 u.

— , influența asupra legăturilor vecine 362

Sulfinat, ion 358

Sulfiți ciclici 358

— de alchil 358

Sulfohalogenuri, v. Acizi sulfonici, halogenuri

Sulfonați, v. Acizi sulfonici, săruri

Sulfone 356, 359

Sulfoxizi 354, 356, 357*

Sulfură de carbon 164, 165, 166*

D-Talopiranoză 532

Tautomerie ceto-enolică 438, 439, 441, 442

— inel-catenă 470

— tion-tiolică 356

Tautomeria ftalidelor 490

Tautocronism 121

Termeni spectrali 26, 27, 33, 39, 41, 44, 49, 91

Termoelement 129

Terpenoide 246

1, 2, 3, 4-Tetrabrom-ciclobutan 163

— — , număr de vibrații normale 82

— — , simetrie 82

— — , spectru IR 88, 89

— — , vibrații active în IR 94

2, 2, 4, 4-Tetrabrom-ciclobutanonă 434

Tetracarbetoxi-etan 404

Tetracarbetoxi-etilenă 483

Tetracloretilenă 165, 166*

Tetraclorură de carbon 103, 164, 166*, 301, 319*, 434*

— — — spectru IR 165

Tetradecan 205

Tetraetil-butandiol 333

Tetrafenil-alenă 261

Tetrafenil-dibenzobifenilen 272, 273

- Tetragiroidă 57
 Tetrahidrofuran 166*, 348
 Tetrahidro-naftalindiol 336*
 Tetrahidro-oxazinonă 523
 Tetrahidro-pirani 348
 Tetrahidro-piranol 348, 349*, 529, 530
 Tetralină 274
 — spectru IR 274*
 Tetralindiol 341*
 Tetrametil-acetofenonă 97, 418
 Tetrametil-ciclobutadienă, dimeri 252
 Tetrametil-ciclohexandionă 440
 Tetrametil-diclorciclobutenă 249
 Tetrametil-hexenă 238*, 246*
 Tetranitro-metan 366
 Tioacetamidă 356
 Tioacizi 354
 Tioalcooli 354, 355
 Tioamide 355, 356
 Tiobenzofenonă 355
 Tiocaprolactamă 356
 Tiocetone 355
 Tiocianați 526
 Tioeteri 355
 Tiofen 552*
 Tiofenoli 354
 Tiol-esteri 362
 Tirosină 537
 Tolil-azidă 393*
 Toluen 270*, 272*, 282*, 284*, 319*
 Tolunitril 513*
 Transmisie 137, 146
 — a filtrului 150
 — — probei 107
 — falsă 150
 Tranziție fundamentală 39, 40
 — interzisă 29
 — permisă 29
 Trianisil-carbinol 325
 Triazină 552
 Tribrom-nitrozo-benzen 375
 Tri-*n*-butil-amină 379*
 Triciclo-[5,2,1,0^{2,6}]-decadienă-3,8 251
 Triciclo-[4,2,2,0^{2,5}]-decan 232
 Triciclo-[4,2,2,0^{2,5}]-decatrienă-3,7,9
 233, 233*, 251, 251*
 Triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octadienă-3,7 233* 234,
 252, 252*
 Triciclo-[4,2,0,0^{2,5}]-octan 229, 230*,
 233, 234
 Triciclo-[2,2,2,0^{2,5}]-octan-3-onă 423
 Triciclo-[2,2,2]-octatrienă-2,5,7 251
 Triciclopropil-metil, cation 288
 Triclor-acetaldehidă 428
 Triclor-acetamidă 498, 500
 Triclor-benzen 148*
 Triclor-ciclopropeniliu, cation 289
 Tricloracetil-carbonat de etil 521
 Triclorometil-cloroformiat 520
 Tridecadiină 264
 Trietil-amină 379*
 Trifenil-carbinol 325
 Trifenil-metan 231
 — — , derivați de 286, 287
 Trifenil-metil-azidă 393*, 393
 Trimetil-benzeni 270*
 Trimetil-butan 207*
 Trimetil-butenă 237, 237*
 Trimetil-ciclopropan 221
 Trimetil-pentan 207*, 209*
 Trimetil-pentenă 238*
 Trinitro-benzen 371
 Trinitro-metil-anilină 372
 Tripsină 548*
 Tripticen, compuși de tip 232
 Triptofan 537
 Triterpenoide, alcooli 320, 322*, 326

 Unghi de deviație 117
 — — polarizare 177
 — — refringentă 116
 — — strălucire 124
 — limită 118
 Unitate fotometrică 134, 135
 — — total simetrică 134
 Uree 524, 524* 525,
 Uretani 523 u.

 Valențe deformabile 232
 — rigide 232
 δ-Valerolactonă 489
 Valoarea energiei, v. Valoarea termenului
 — termenului 26
 Valori proprii 28
 Vibrații accidental degenerate 95
 — active în IR 55

Vibrații, anarmonicitate 95 u.

- antisimetrice 73, 74
- $\nu\text{C}=\text{C}$ în acizi nesaturați 458
- — — cetone nesaturate 414, 415*
- $\nu\text{C}=\text{C}$ în chinone 427
- — — fulvene 259*
- — — nitrili nesaturați 512*
- $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ în acizi acetilenici 461
- CH 189 u.
- — în acizi 454
- — — — nesaturați 459, 460
- — — alchil-benzeni 284
- — — aldehide 404
- — — cetone 409
- — — — ciclice 423
- — — chinone 427
- — — compuși halogenați 312
- — — sisteme cu punte 231*
- CH_2 190
- — în alchene 248
- — — carbonați 522, 523*
- CH_3 199, 200u, 248
- C—Cl în clorocarbonați 520
- C—N 372
- C=N în glioxime 396
- — — oxime 394
- $\text{C}\equiv\text{N}$ 100, 508, 527
- C=O în acizi halogenați 465
- — — — nesaturați 456
- — — aldehide 404
- — — amide 498, 499
- — — cetone 408, 410, 423
- — — chinone 425
- — — hidroxi-cetone 435
- — — lactame 506
- COOH 448, 536
- C—OH în ciclanoli 326 u.
- de deformare 55, 82, 98, 100, 234
- — — =C—H 240 u.
- — — — în alchene 255
- — — $\equiv\text{C}-\text{H}$ 266
- — — = CH_2 241 u.
- — — CH 189, 240*, 241
- — — — în acizi 454, 458, 460
- — — — — ciclobutan 225, 226
- — — — — hidrocarburi aromatice 269 u., 278

Vibrații de deformare CH_2 190, 201 u., 245*

- — — — în cicloalcani 211, 212*, 213
- — — — — cicloalchene 250
- — — CH_3 199, 200, 201
- — — în etilene monosubstituite 243*
- — — — izoalcani 206
- — — N—H în amine 383
- — — O—H 329
- — forfecare 190, 211
- — — CH_2 190, 201
- — — — în acizi 454
- — — — — ciclobutan 225

Vibrații de inel în cicloalcani 213

- — — — ciclobutani 226
- — — — hidrocarburi aromatice 282
- — — — legănare 190, 204 u.
- — — — CH în acizi 454
- — — — CH_2 190, 201, 202*
- — — — — în ciclobutan 225, 226
- — — rețea 104
- — — schelet 100
- — — torsionare CH_2 204 u.
- — — valență, 82, 97, 98, 100
- — — — asimetrică 55
- — — — C—C în hidrocarburi aromatice 278 u.
- — — — =C—C în alchene monociclice 248 u.
- — — — C=C 236
- — — — — în alchene 252
- — — — — — aldehide 405, 406
- — — — $\text{C}\equiv\text{C}$ 262
- — — — =C—H 237 u.
- — — — — în diene 254
- — — — — — cicloalchene 249
- — — — $\equiv\text{C}-\text{H}$ 265 u.
- — — — C—H 196 u.
- — — — — în acizi 454, 460
- — — — — — ciclobutan 225
- — — — — — compuși tricyclici 233*
- — — — — — hidrocarburi aromatice 269
- — — — — — sisteme cu punte 228*

Vibrații de valență CH_2 190, 197

- — — — in cicloalchene 250
- — — — — compuși cu punte 227
- — — CH_3 190, 196, 197
- — — C-H *terț* 189, 231
- — — C-Hlg 302
- — — C-N in amine 383, 384
- — — C=O in acizi 450
- — — — — — — aromatici 462
- — — — — — — aldehide 405
- — — — — — — amide 502
- — — — — — — esteri 478
- — — C-OH in alcooli 322 u.
- — — in cicloalcani netensionați 210, 211
- — — — — izoalcani 206
- — — N-H in amine 377 u.
- — — — — — — amide 501, 498
- — — — — N-N in diazoderivați 392*
- — — N=O 373
- — — OH 315
- — — — — in acizi 448
- — — — — — — oxime 394
- — — — — simetrice 55
- degenerate 55, 67, 71
- fundamentale în CH_4 191*
- — — C_2H_2 261*
- inactive în IR 55
- , interacțiuni 95 u.
- localizate 176
- moleculare 103 u.
- N-D 380*
- N-H 380*
- — în lactame 506

Vibrații NH_2 377 u, 537

- NH_3^+ 384, 535
- N-O în oxime 394
- normale 66, 67
- — active 96
- — , calculul numărului de 78 u., 81, 82, 83*, 88*
- — , simetrie 73
- , notații 75, 76
- OH în alcooli 315 u
- — — ciclanoli 320
- — — glioxime 396
- — — oxime 394*
- paralele 101, 102
- , simetria stărilor 90, 91
- simetrice 73, 74
- total simetrice 54
- wagging 242

Vinil, halogenuri 242

Viteză de înregistrare 150, 151

- — scriere 150

Wadsworth, monocromator 125

o-Xilen 270*, 284*, 319*

- , spectru IR 274*

m-Xilen 270*, 284*, 319*

p-Xilen 270*

Zaharuri 531

- cu inel furanozic 532
- — — piranozic 531*

Redactor responsabil: BRĂDESCU JEAN
Tehnoredactor: NEGREANU BETY

*Dat la cules 05.02.1966. Bun de tipar 20.06.1966. Apărut 1966.
Tiraj: 1 500 + 140 + 10. Legate. Hirtie velină de 63 g/m².
700/1000/16. Coli editoriale 45,24. Coli de tipar 37. Planşe:
tipar, 1. A. 18 459/1965. C. Z. pentru bibliotecile mari
543.422 : 547. C. Z. pentru bibliotecile mici 543.*

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Sibiu,
str. N. Bălcescu nr. 17 — Republica Socialistă România

La poli- α -L-glutamat în stare solidă se observă patru forme corespunzătoare formelor α și β hidratate și deshidratate. Când umiditatea scade apare forma β , iar când umiditatea crește, apare forma α . Acidul neionizat există în forma α la orice grad de umiditate [47].

Cercetarea dicroismului poli-L-serinei arată că această polipeptidă apare, în soluție apoasă, în formă dezordonată sau elicoidală. Faptul că la deuterare banda amidă I rămâne la 1658 cm^{-1} (față de $1640\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ în forma α -elicoidală) arată că este mult mai probabilă forma dezordonată. La poli-O-acetil-L-serină în stare solidă spectrul arată structura β , extinsă, cu catene antiparalele [50].

Concordanța rezultatelor obținute prin difracția razelor X cu cele din spectroscopia în infraroșu a fost verificată la dipeptidele simple [51].

c. **Deuterarea.** Studiul proteinelor și polipeptidelor în D_2O a adus informații prețioase despre structura secundară a macromoleculelor [52—62]. Analiza cinetică a reacției de schimb izotopic a insulinei [53], ribonucleazei și mioglobinei [54] în D_2O a dus la concluzia că în aceste molecule există două tipuri de atomi de hidrogen; unii, care sînt ușor înlocuiți cu deuteriu, iar alții, rezistenți la acest schimb. Rezultatele studiilor cinetice au fost confirmate prin studiul spectrelor infraroșii ale unor proteine în stare solidă; prin studiul variației benzii νNH de la 3300 cm^{-1} s-au apreciat natura și numărul legăturilor de hidrogen din macromolecule [54].

În cazul proteinelor fibroase, de exemplu al α -keratinei, s-a constatat că macromolecula nu este sensibilă la deuterare în D_2O în stare nativă; sunt distruse unele legături de hidrogen rezistenți la

Numele		Casa	Data	
Str.				
Grupa	Cantitate	DENUMIREA MĂRII	Unitar	Total

Nr. 49

Ax

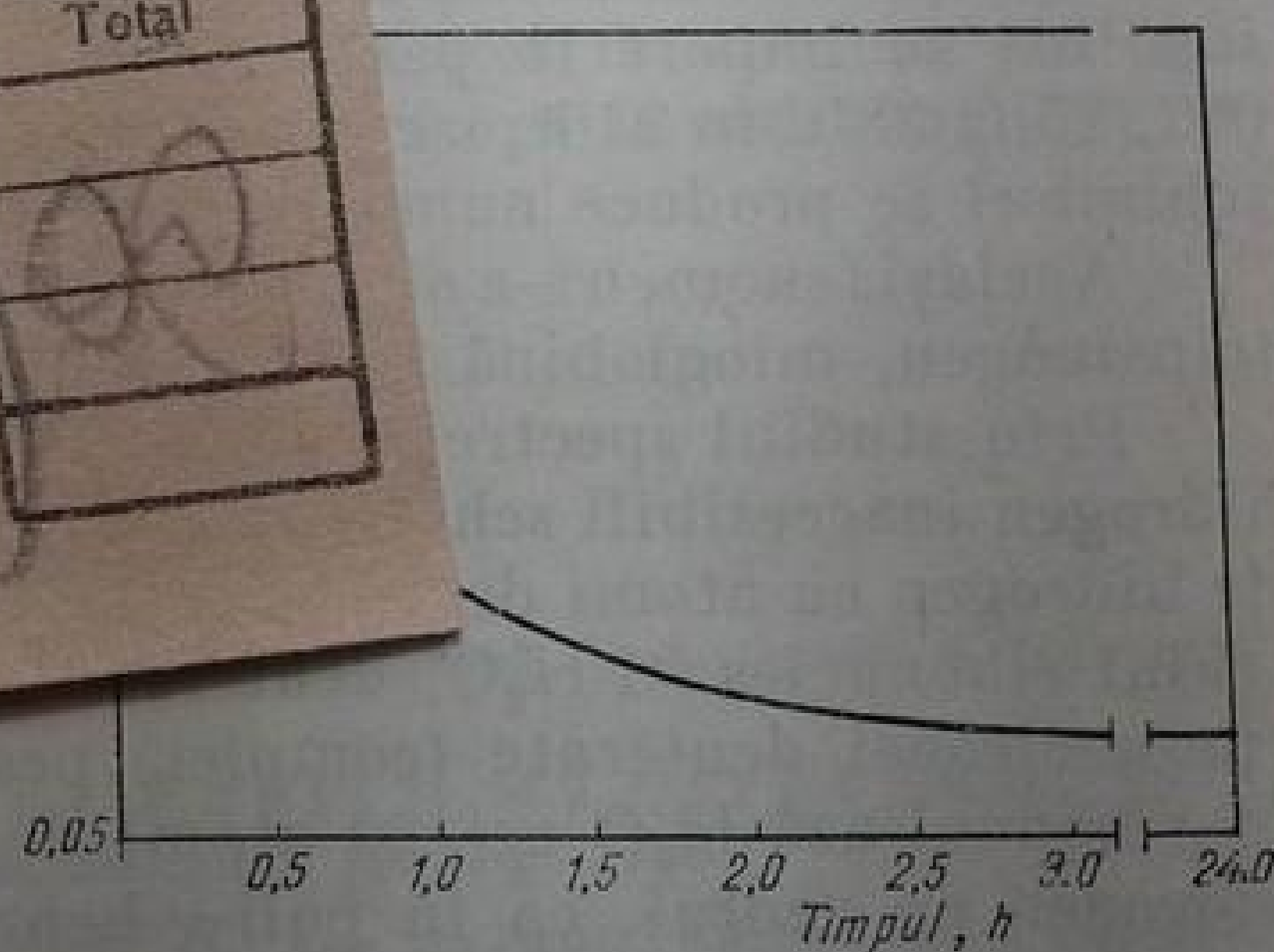


Fig. III. 110. Diagrama vitezei de deuterare a chimotripsinei (5% în D_2O) [57].

se vede că schimbul izotopic este rapid în primele minute, apoi devine lent, tinzînd către echilibru. Prima fază se atribuie deuterării regiunii dezordonate a catenei polipeptidice [57].

Regiunea care se deuterează mai greu se atribuie atomilor de hidrogen amidici din porțiunea elicoidală a catenei polipeptidice sau a altor tipuri de legături rezistente. După 24 h mai rămîne o cantitate de hidrogen amidic neînlocuit.

Influența reciprocă între dublele legături este cu atât mai puternică cu cât ele sînt mai apropiate una de alta. În compuşii cu duble legături izolate, această influență este practic neglijabilă.

Din punct de vedere vibrațional, alchenele cu duble legături izolate prezintă caracteristicile compuşilor cu o singură dublă legătură. Datorită aditivității, intensitatea benzilor crește o dată cu numărul de duble legături din moleculă.

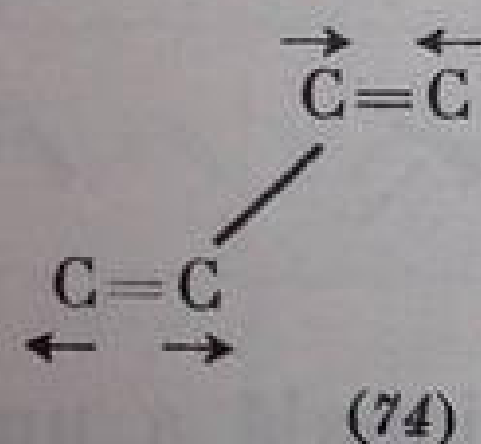
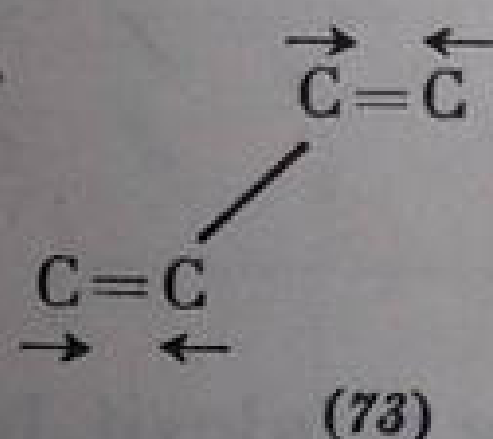
a. Alchene cu duble legături conjugate

În spectrele dieneilor și polienelor cu duble legături conjugate apar deplasări de frecvențe caracteristice față de spectrele alchenelor cu o singură dublă legătură.

Între electronii π ai celor două duble legături învecinate din sistemul conjugat dienic au loc interacțiuni mecanic-cuantice care duc la micșorarea ordinului legăturii duble $C=C$ și mărirea ordinului legăturii simple $C-C$ [157].

Benzile de absorbție ale legăturilor duble individuale nu pot fi identificate separat și sistemul $C=C-C=C$ se manifestă ca un ansamblu vibrațional unitar. Prin urmare, un sistem conjugat de tip butadienic are următoarele moduri de vibrație caracteristice [158—161]: vibrații de valență $C=C$ în regiunea 1600 cm^{-1} , vibrații de valență $=C-H$ în regiunea 3000 cm^{-1} și vibrații de deformare $C-H$ nesaturat și saturat în regiunea 1000 cm^{-1} .

a. **Vibrațiile de valență $C=C$.** În diene și poliene, vibrațiile legăturilor duble conjugate sînt strîns cuplate între ele. În *trans*-2,3-dimetil-butadienă, atomii de carbon ai celor două duble legături vibrează în fază (simetric) (73)



sau în contrafază (asimetric) (74) [159, 160]. Frecvența acestor vibrații cuplate este mai joasă decît în cazul dublelor legături izolate. În molecule cu centru de simetrie, numai vibrația asimetrică este activă în infraroșu. În 2,3-dimetil-butadienă, absorbția apare la 1600 cm^{-1} . Vibrația simetrică este activă în Raman (1635 cm^{-1}). În butadienă, vibrația este interzisă în infraroșu. Spectrele infraroșii și Raman ale butadienei confirmă structura centrosimetrică a moleculei cu configurație *trans* față de atomii C_2-C_3 [162]. Această structură este confirmată și de rezultatele obținute prin metoda difracției electronice [157, 163]. Cele două moduri de vibrație cuplate $\nu C=C$, active în Raman, au frecvența de 1643 și 1599 cm^{-1} .

Prin reducerea simetriei (de exemplu în 2-alkil-1,3-butadiene), ambele vibrații devin active atât în infraroșu cît și în Raman; în spectrul infraroșu apar două benzi în regiunea dublei legături, la 1600 cm^{-1} și 1635 cm^{-1} . Banda vibrației asimetrice este mult mai intensă și este deplasată cu aproximativ $30-40\text{ cm}^{-1}$ spre frecvență mai joasă față de monoalchena corespunzătoare [158]. Cea de-a doua bandă este mai puțin intensă.

Lei 40

EDITURA TEHNICĂ

